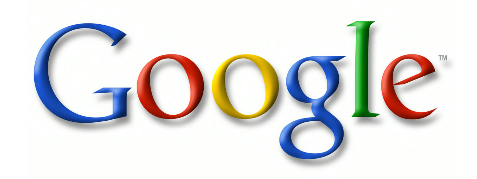
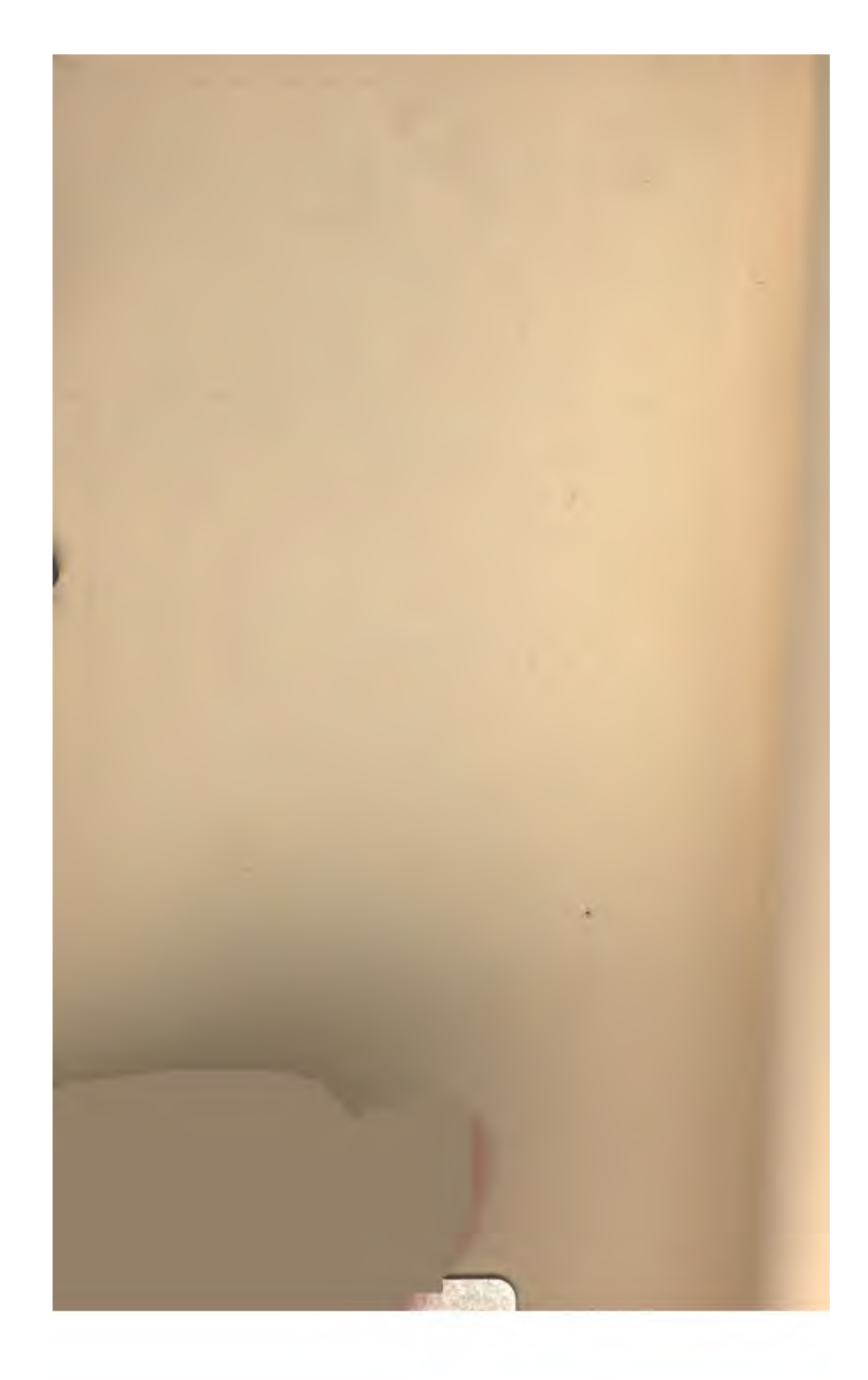
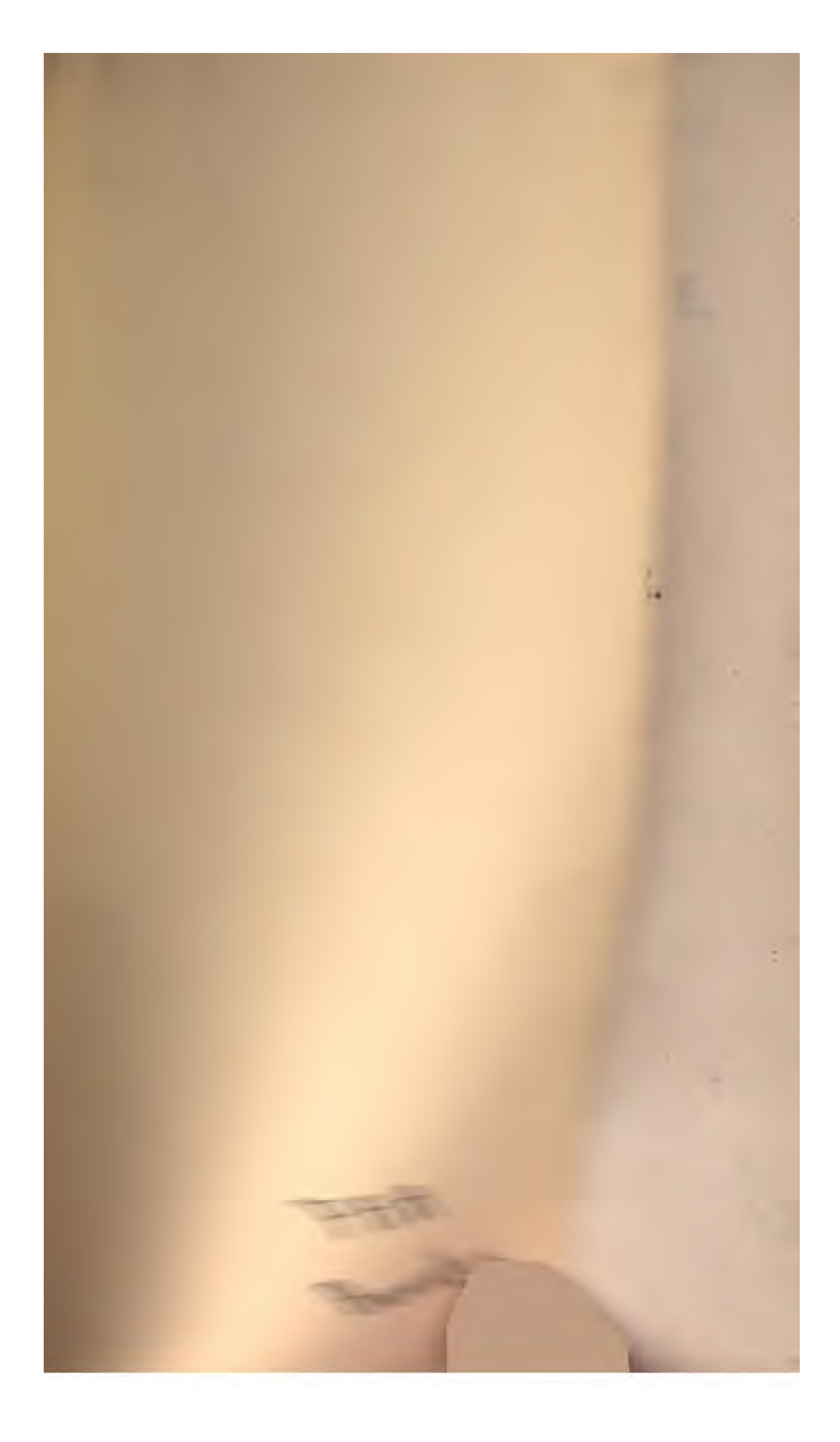








ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1881.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

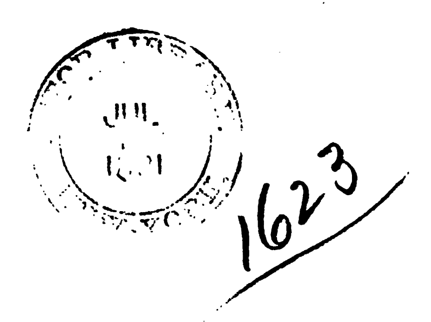
M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1881


1623

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES THERMIQUES

SUR

LES SULFURES,

PAR M. SABATIER.

INTRODUCTION.

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont eu pour but de compléter l'étude thermique des sulfures.

On ne possède sur ce point que peu de résultats, qui se rapportent tous aux sulfures dissous ou précipités ; jamais, si l'on excepte quelques déterminations de Favre et Silbermann, on n'a considéré les corps anhydres ou cristallisés.

J'ai donc été amené à étudier les monosulfures anhydres formés par les métaux alcalino-terreux, terreux, alcalins, et en même temps les combinaisons définies, formées par eux avec l'eau et l'acide sulfhydrique. A côté des sulfures alcalins, j'ai considéré les polysulfures qui s'y rattachent, et incidemment j'ai cherché la chaleur de formation du persulfure d'hydrogène. J'ai, en outre, fait une étude approfondie des dissolutions alcalines sulfureuses.

Toutes les mesures thermiques effectuées dans ce travail

ont été faites dans le calorimètre à eau de M. Berthelot, avec toutes les précautions nécessaires pour assurer la précision de la méthode (¹). Les corrections ont été faites en général par la méthode de Regnault et Pfaundler, qui présente dans la plupart des cas une précision suffisante (²).

Ce travail a été exécuté au Collège de France dans le laboratoire de M. Berthelot et d'après ses bienveillants conseils. Qu'il me soit permis de lui témoigner ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant :

1° Sulfures alcalino-terreux;
2° Sulfures et sulfhydrates de sodium;
3° Sulfures et sulfhydrates de potassium;
4° Sulfures alcalins dissous;
5° Polysulfures de potassium et de sodium;
6° Polysulfures d'ammonium;
7° Persulfure d'hydrogène;
8° Sulfures terreux.

CHAPITRE I.

SULFURES ALCALINO-TERREUX.

1. *Préparation.* — J'ai préparé les sulfures alcalino-terreux, à l'état de pureté, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sec sur les carbonates purs chauffés au rouge.

Le carbonate, préalablement desséché, était pesé dans une nacelle de porcelaine, puis introduit dans un tube de même substance où l'on dirigeait un courant d'acide sulfhydrique pur et sec; on élevait la température jusqu'au rouge, où on la maintenait une heure au moins en faisant passer l'hydrogène sulfuré; on chauffait ensuite une demi-heure dans un courant d'hydrogène sec, et on laissait refroidir dans ce gaz.

(¹) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 137 et suiv.
(²) Berthelot, *loc. cit.*, p. 207.

L'emploi de l'hydrogène à la fin de l'opération est indispensable si l'on veut obtenir des corps absolument exempts de polysulfures.

La pesée du sulfure obtenu contrôlait immédiatement la valeur de la préparation. Donnons quelques exemples de ce genre de vérification :

Carbonate de chaux	13gr,560
Sulfure de calcium obtenu	9,760
» calculé	9,763
Carbonate de strontiane	17,400
Sulfure de strontium obtenu	14,080
» calculé	14,090
Carbonate de baryte	21,800
Sulfure de baryum obtenu	18,700
» calculé	18,650

J'ai fait quelques essais par la méthode de préparation indiquée par Schœne [1], qui consiste à attaquer les carbonates par le sulfure de carbone dans un courant d'acide carbonique. Ce procédé ne m'a pas donné de bons résultats : en opérant soit au rouge cerise, soit au rouge vif, les produits obtenus ont toujours renfermé un excès de soufre; la présence des polysulfures était surtout sensible pour le sulfure de baryum.

2. Les sulfures obtenus sont d'une grande pureté; ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique sans donner de trouble sensible, ce qui affirme nettement l'absence de polysulfures.

Le sulfure de calcium est blanc, parfois avec une teinte très légèrement rosée.

Le sulfure de strontium est blanc grisâtre. Quant au sulfure de baryum, il a une couleur grise plus ou moins foncée, qui tient à la présence d'une très petite quantité

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXII, p. 193.

de charbon, disséminée dans la masse sous forme d'une poussière très ténue; il apparaît sous forme de légers flocons noirs quand on dissout le sulfure dans un acide. Ce charbon semble provenir d'une action réductrice de l'hydrogène sur le carbonate de baryte, pendant la formation du sulfure, car on s'est assuré qu'en aucun point du tube un dépôt semblable ne se produisait. Son poids est extrêmement faible et absolument négligeable.

3. Le soufre a été dosé à l'état d'acide sulfhydrique par la méthode de Mohr, basée sur l'emploi de deux liqueurs titrées équivalentes d'iode et d'arsénite de soude.

Le métal a été évalué à l'état de sulfate. On a trouvé ainsi :

		Trouvé.	Calculé.
Sulfure de calcium...	Ca......	55,2	55,6
	S.......	44,3	44,4
		99,5	100,0
Sulfure de strontium.	Sr......	72,9	73,2
	S.......	26,5	26,8
		99,4	100,0
Sulfure de baryum ..	Ba......	80,9	81,0
	S.......	18,8	19,0
		99,7	100,0

4. *Étude calorimétrique.* — On ne pouvait songer à mesurer la chaleur de dissolution dans l'eau des trois sulfures alcalino-terreux. Le sulfure de calcium et le sulfure de strontium sont à peu près insolubles dans l'eau froide; quant au sulfure de baryum, il se dissout trop difficilement pour que cette opération puisse servir à des mesures exactes.

J'ai dissous ces sulfures dans de l'acide chlorhydrique étendu, les conditions étant telles que tout l'hydrogène sulfuré qui se produit reste entièrement dissous. On s'est servi d'acide chlorhydrique étendu, contenant par litre soit $\frac{1}{2}$ équivalent, soit $\frac{1}{4}$ d'équivalent. La densité et la chaleur

spécifique de ces acides étant connues (1), il est facile de connaître leur valeur en eau : on voit ainsi que 1000^{cc} d'acide à $\frac{1}{2}$ équivalent valent 980^{gr} d'eau. Quant à l'acide chlorhydrique à $\frac{1}{4}$ d'équivalent, on peut, sans commettre d'erreur sensible, l'assimiler à l'eau pure comme liquide calorimétrique.

Le sulfure pesé étant jeté dans l'acide du calorimètre, il faut l'agiter vivement en le broyant sur le fond du vase au moyen de l'écraseur de platine indiqué par M. Berthelot. Il serait impossible sans son secours d'empêcher le dégagement du gaz sous forme de bulles, et l'opération durerait beaucoup plus longtemps. Cette durée était d'ailleurs assez variable ; si parfois elle ne dépassait pas cinq minutes, elle était d'ordinaire beaucoup plus grande et a même atteint jusqu'à vingt-cinq minutes.

La liqueur, d'abord limpide quand la dissolution s'opère, diffuse beaucoup d'hydrogène sulfuré et en même temps absorbe peu à peu l'oxygène de l'air, en prenant une teinte de plus en plus opaline. Cette circonstance a rendu impossible le contrôle de la pesée par l'analyse sulfhydrométrique de la dissolution obtenue.

5. *Sulfure de calcium.* — Le poids de sulfure dissous a varié de $0^{gr},285$ à $2^{gr},500$. Sept expériences ont donné pour un équivalent de sulfure :

$$+13^{Cal},00,\ +13^{Cal},36,\ +13^{Cal},4,\ +13^{Cal},00,\ +13^{Cal},5,\ +12^{Cal},8,\ +13^{Cal},0\,;$$

ce qui donne une moyenne de $+13^{Cal},15$, à la température moyenne de $10^{\circ},7$.

6. *Sulfure de strontium.* — On a dissous des poids compris entre $1^{gr},755$ et $4^{gr},192$. Quatre expériences ont donné, par équivalent de sulfure,

$$+13^{Cal},4,\ +13^{Cal},6,\ +13^{Cal},7,\ +13^{Cal},1\,;$$

(1) Marignac, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII.

ce dernier nombre paraît un peu faible, quelques bulles de gaz s'étant dégagées au début de l'expérience; nous adopterons la moyenne $+13^{Cal},5$, à la température de $10°,5$.

7. *Sulfure de baryum.* — Le poids dissous a varié de $1^{gr},320$ à $6^{gr},857$. Cinq expériences ont donné, pour un équivalent,

$$+13^{Cal},43,\quad +13^{Cal},10,\quad +13^{Cal},63,\quad +13^{Cal},60,\quad +13^{Cal},85,$$

ce qui conduit à la moyenne de $+13^{Cal},6$, à la température de $10°,5$.

Nous voyons donc que la réaction

$$\text{MS anh.} + \text{HCl diss.} = \text{MCl diss.} + \text{HS diss.}$$

dégage :

	Cal
Pour le sulfure de calcium........	$+13,15$
Pour le sulfure de strontium......	$+13,5$
Pour le sulfure de baryum.......	$+13,6$

8. *Conséquences thermiques.* — En partant de ces nombres et des données thermiques déjà connues [1], nous pouvons obtenir divers résultats intéressants.

1° *Chaleur de formation des sulfures à partir des éléments.* — Nous déduisons aisément cette donnée, en employant deux cycles de réactions :

Système initial........	Ca, S sol., H gaz, Cl gaz.
Système final........	CaCl diss., HS diss.

Premier cycle.

Ca + S sol. = CaS anh. dégage..............	x
H + Cl = HCl diss.........................	$+39^{Cal},3$
CaS anh. + HCl diss. = CaCl diss. + HS diss..	$+13^{Cal},15$
Somme............	$x+52^{Cal},45$

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 319 et suiv.

Deuxième cycle.

$Ca + Cl = CaCl$ diss......	Cal +93,8 (Thomsen)
$H + S = HS$ diss.........	+ 4,6
Somme....	+98,4

D'où

$$x = 98^{Cal},4 - 52^{Cal},45$$
$$= +46^{Cal},0.$$

Nous trouvons donc

$Ca + S = CaS$ anh., dégage.....	$+46^{Cal},0$
$Sr + S = SrS$ anh.............	$+49^{Cal},6$

Nous n'avons aucune donnée sur la chaleur de formation du chlorure de baryum. M. Thomsen, il est vrai, la suppose identique à celle du strontium, mais c'est *a priori*, sans avoir fait aucune expérience.

Les nombres indiqués se rapportent au soufre solide; pour passer au soufre gazeux, il suffit d'ajouter $+ 1^{Cal},3$.

2° *Chaleur de formation à partir de la base anhydre et de l'acide sulfhydrique gazeux.* — On arrive facilement à l'aide des deux cycles suivants :

Système initial......	CaO anh., HS gaz, HCl diss.
Système final........	CaCl diss., HS diss., HO liq.

Premier cycle.

CaO anh. + HS gaz = CaS anh. + HO gaz dégage.	x
CaS anh. + HCl diss. = CaCl diss. + HS diss...	$+13^{Cal},15$
HO gaz = HO liq..........................	$+ 5^{Cal},4$
Somme........	$x + 18^{Cal},55$

Deuxième cycle.

CaO anh. = CaO diss.........................	Cal + 9,05
CaO diss. + HCl diss. = CaCl diss..............	+14,0
HS gaz = HS diss............................	+ 2,3
Somme........	+25,35

D'où

$$x = 25^{Cal},35 - 18^{Cal},55$$
$$= +6^{Cal},8.$$

La réaction de l'hydrogène sulfuré sur la base anhydre dégage donc :

	Cal
Pour la chaux.............	+ 6,8
Pour la strontiane..........	+10,8
Pour la baryte.............	+11,05

La réaction est donc possible, et c'est ce que vérifie l'expérience directe.

3° *Chaleur de dissolution dans l'eau.* — Les sulfures alcalino-terreux se dissolvent difficilement dans l'eau froide, plus aisément dans l'eau chaude; mais la dissolution obtenue doit en réalité être considérée comme un mélange de sulfhydrate de sulfure et de base libre selon la réaction

$$2CaS + H^2O^2 = CaS, HS \text{ diss.} + CaO, HO \text{ diss.}$$

Il est intéressant de chercher quelle est la chaleur dégagée; nous l'obtenons aisément comme il suit :

Système initial..........	CaO anh., HS gaz.
Système final...........	CaS diss.

Premier cycle.

	Cal
CaO anh. + HS gaz = CaS anh. + HO gaz dégage.	+ 6,8
CaS anh. = CaS diss.........................	x
HO gaz = HO liq..........................	+ 5,4
Somme....	x + 12,2

Deuxième cycle.

	Cal
CaO anh. = CaO diss......................	+ 9,05
HS gaz = HS diss.........................	+ 2,3
CaO diss. + HS diss. = CaS diss............	+ 3,9
Somme....	+ 15,25

D'où

$$x = 3^{Cal},05.$$

Nous avons donc pour la chaleur de dissolution :

	Cal
Sulfure de calcium.............	+3,05
Sulfure de strontium...........	+3,4
Sulfure de baryum.............	+3,5

4° *Chaleur d'oxydation des sulfures.* — Les sulfures alcalino-terreux brûlent facilement dans l'oxygène en donnant du sulfate. Cette propriété a été, comme on sait, utilisée quelquefois dans l'analyse des gaz oxygénés. Nous pouvons calculer la chaleur dégagée dans cette combustion :

Premier cycle.

	Cal
CaO anh. + HS gaz = CaS anh. + HO gaz dégage.	+ 6,8
CaS anh. + O^4 = CaO, SO^3 anh..............	x
Somme....	x + 6,8

Deuxième cycle.

	Cal
HS gaz + O = HO gaz + S sol...............	+ 26,8
S sol. + O^3 = SO^3 anh.....................	+ 51,5
SO^3 anh + CaO sol. = CaO, SO^3.............	+ 42,0
Somme....	+120,3

D'où

$$x = 120^{Cal},3 - 6^{Cal},8$$
$$= +113^{Cal},5.$$

La chaleur d'oxydation est donc :

	Cal
Pour le sulfure de calcium.....	+113,5
Pour le sulfure de strontium...	+115,3
Pour le sulfure de baryum.....	+118,25

quantités très considérables, ce qui s'accorde bien avec tous les faits connus sur ce point.

5° *Chaleur de formation à partir du carbonate et de*

l'hydrogène sulfuré gazeux. — Par des considérations analogues, nous calculerons facilement cette valeur; nous pouvons, en effet, obtenir le sulfure anhydre, en partant de la base, soit directement, soit en passant par le carbonate :

Premier cycle.

CaO anh. + HS gaz = CaS anh. + HO gaz dégage.. $+ 6^{Cal},8$

Deuxième cycle.

	Cal
CaO anh. = CaO diss........................	$+ 9,05$
CO^2 gaz = CO^2 diss........................	$+ 2,8$
CO^2 diss. + CaO diss. = CaO, CO^2 sol............	$+ 11,1$
CaO, CO^2 + HS gaz = CaS anh. + HO gaz + CO^2 gaz.	x

D'où

$$x = + 6^{Cal},8 - 22^{Cal},95$$
$$= - 16^{Cal},15.$$

On a donc une absorption de chaleur considérable, qui est :

Pour le carbonate de strontiane....	$- 15^{Cal},9$
Pour le carbonate de baryte.......	$- 16^{Cal},75$

valeurs voisines de la première. Cependant nous avons de cette façon préparé les trois sulfures. Mais on conçoit très bien que l'action, impossible à froid d'après ce résultat, se produise au contraire au rouge, à des températures où l'on atteint la limite de dissociation des carbonates. Il y a dans ce cas de la chaux vive mise en liberté, et nous avons vu plus haut que l'action de l'acide sulfhydrique sur les bases anhydres est essentiellement exothermique; au bout d'un temps suffisant, l'action doit être totale.

CHAPITRE II.

SULFURES ET SULFHYDRATES DE SULFURE DE SODIUM.

Je rappellerai brièvement les résultats déjà connus, qui résultent des expériences faites par M. Berthelot et par

M. Thomsen, sur la chaleur que dégage l'union de l'acide sulfhydrique avec les alcalis dissous :

	Potassium.	Sodium.
M + S sol. = MS diss. dégage....	$+56^{Cal},3$	$+51^{Cal},6$
MS diss. + HS diss. = MS, HS diss.	$+\ 3^{Cal},9$	$+\ 3^{Cal},9$

On peut y joindre les données suivantes, qui s'obtiennent aisément à l'aide des précédentes et qui sont communes aux deux métaux :

MS diss. + HCl diss. = MCl diss. + HS diss. ..	$+\ 9^{Cal},9$
MS, HS diss. + HCl diss. = MCl diss. + 2 HS diss.	$+\ 6^{Cal},0$

I. — Sulfures de sodium.

1. *Sulfure anhydre* NaS. — On a rarement essayé de préparer ce corps, à cause des difficultés que présente cette préparation. Berthier l'a obtenu, sous forme d'une masse vitreuse rouge chair, par la calcination d'un mélange de sulfate de soude et de charbon ; mais la coloration même de la masse montre que la matière est impure et contient du soufre en excès.

J'ai tenté de préparer ce sulfure en déshydratant par la chaleur dans l'hydrogène le sulfure cristallisé NaS, 9HO. La déshydratation s'opère au-dessous du rouge sombre, et la seule difficulté que l'on éprouve est celle, très grave du reste, qui résulte de l'attaque, par le sulfure, des vases où se fait la réaction.

J'opérais sur une quantité notable de cristaux, 200gr par exemple. Le sulfure est placé dans un ballon à col court, chauffé au bain de sable, où circule un courant assez rapide d'hydrogène sec. On voit d'abord les cristaux fondre ; le liquide formé se colore peu à peu et finit par prendre une teinte rougeâtre, qui est due visiblement aux polysulfures que l'attaque du verre a produits dans la liqueur ; on évapore jusqu'à siccité, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse solide ne dégage plus de vapeur d'eau. Sa

couleur est jaune chair; pendant le refroidissement, qui a lieu dans l'hydrogène, cette coloration disparaît entièrement, et l'on obtient une substance très blanche, un peu poreuse, quoique fort dure, extrêmement hygrométrique, qu'il faut se hâter d'enfermer dans des tubes scellés.

2. Cette matière, attaquée par l'acide chlorhydrique, se dissout en donnant un dépôt de soufre assez net: c'est le signe de la présence de ces polysulfures dont nous avons indiqué la formation. On trouve aussi de petites quantités de silice provenant de la même action.

Comme dans tous les sulfures alcalins, on a dosé le soufre par la méthode sulfhydrométrique, basée sur l'emploi d'une liqueur titrée d'iode.

Le métal a été dosé à l'état de chlorure.

En reprenant par l'eau après calcination le chlorure obtenu, on peut déterminer le poids, très faible du reste, de la matière insoluble.

J'ai obtenu ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Soufre	39,5	41,0
Métal	57,0	59,0
	96,5	100,0

Il m'a été impossible d'obtenir un sulfure plus pur.

3. J'ai mesuré la chaleur dégagée quand on dissout dans l'eau ce sulfure : le poids de substance dissoute dans 500^{cc} d'eau a varié de $2^{gr},11$ à $3^{gr},71$. Cinq expériences ont donné, pour $1^{éq}$:

$$\begin{array}{l} \text{Cal} \\ +7,7, \\ +7,34, \\ +7,8, \\ +7,4, \\ +7,27; \end{array}$$

moyenne, $+7^{Cal},5$, à la température moyenne de $14°,5$.

Dans deux expériences, on a procédé à une vérification

thermique, que j'indiquerai. Le sulfure étant dissous, dans le calorimètre, qui ne contenait alors que 400^{cc} d'eau, on verse 200^{cc} d'acide chlorhydrique à $\frac{1}{2}$ équivalent. Dans ces conditions, la chaleur dégagée était, pour $1^{éq}$ de sulfure,

$$+10^{Cal},1,$$
$$+9^{Cal},96.$$

Or nous savons déjà que cette chaleur est $+9^{Cal},9$, valeur qui s'écarte fort peu des nombres trouvés.

4. *Sulfure hydraté* NaS, 9HO. — C'est le sulfure cristallisé du commerce, qu'on obtient facilement par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une lessive de soude. Les cristaux du commerce ne sont jamais purs; ils sont souillés par de l'hyposulfite et du carbonate provenant de l'altération par l'air.

On l'obtient très pur en redissolvant ces cristaux dans une petite quantité d'eau chaude: la majeure partie de l'hyposulfite reste insoluble; par refroidissement, il se dépose des prismes et octaèdres quadratiques volumineux. L'eau mère, évaporée dans le vide sec, fournit des cristaux encore plus beaux et absolument purs.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Soufre..................	13,7	13,5
Métal..................	18,8	19,16
Eau (par différence)......	67,5	67,34
	100,0	100,00

J'ai dissous dans 500^{cc} d'eau des poids de sulfure variant de $8^{gr},624$ à $4^{gr},679$: j'ai obtenu, pour $1^{éq}$ de sulfure ainsi dissous dans soixante à cent cinq fois son poids d'eau,

$$-8^{Cal},42,$$
$$-8,29,$$
$$-8,36;$$

moyenne, $-8^{Cal},36$, à la température de 13°.

Dans une expérience, on a pratiqué l'attaque ultérieure par 200^{cc} d'acide chlorhydrique ($1^{éq} = 2^{lit}$) : on est arrivé à un dégagement de chaleur $+ 10^{Cal},08$, quantité très voisine de la valeur connue $+ 9^{Cal},9$.

5. *Sulfure hydraté*, NaS, 5HO. — Finger [1] a signalé l'existence d'un sulfure de sodium moins hydraté que le précédent; il le préparait en abandonnant quelque temps à elle-même une lessive de soude où l'on a fait passer de l'acide sulfhydrique. Il a obtenu ainsi des aiguilles, qui lui paraissaient orthorhombiques, et auxquelles il attribuait la formule NaS, 6HO. Mais il avoue n'avoir opéré que sur des quantités très petites, et, en effet, ses analyses ont été faites sur $0^{gr},049$ et $0^{gr},021$.

Le sulfure cristallisé du commerce contient souvent une forte proportion de cet hydrate, bien facile à distinguer des cristaux ordinaires.

Voulant reproduire ce corps, j'ai pensé, d'après les conditions où l'obtenait Finger, que si l'on produisait une cristallisation de sulfure en présence d'une grande quantité de soude, les cristaux seraient les aiguilles cherchées. C'est en effet ce qui arrive, et cela permet de préparer facilement ce sulfure.

On dissout des cristaux ordinaires NaS, 9HO dans une solution chaude moyennement concentrée de soude pure : par le refroidissement, la liqueur se remplit d'aiguilles brillantes. La masse encore tiède est décantée sur un entonnoir bouché par du verre filé, et essorée rapidement à la trompe; on essuie dans du papier et l'on enferme en vase clos.

Le sulfure ainsi obtenu absorbe facilement l'humidité de l'air et tend à se transformer en sulfure ordinaire; les aiguilles deviennent opaques et apparaissent alors, au microscope, formées de cristaux accolés.

---

(1) *Annales de Poggendorf*, t. CXXVIII; 1866.

On peut faire, avec ce sulfure, une expérience intéressante. On fait une solution chaude saturée de sulfure ordinaire dans l'eau ; on laisse refroidir. Si, dans la liqueur sursaturée ainsi obtenue, on ajoute une aiguille du sulfure de Finger, on voit aussitôt se développer des aiguilles semblables ; mais, au bout de quelque temps, il se dépose aussi du sulfure ordinaire, et les aiguilles elles-mêmes ne tardent pas à se transformer. Cela s'explique très bien, si l'on remarque que l'eau change les aiguilles en sulfure ordinaire, qui permet au sulfure semblable de se déposer.

Mes analyses ne m'ont pas fourni de résultats conformes à ceux de Finger ; j'ai obtenu :

	Trouvé.	Calculé pour 5HO.	Calculé pour 6HO.
Soufre............	18,5	19,0	17,2
Métal.............	26,5	27,4	24,7
Eau (par différence).	55,0	53,6	58,1
	100,0	100,0	100,0

J'ai donc adopté la formule NaS, 5HO, composition qui semble, du reste, avoir été admise par Schœne.

$9^{gr},094$ et $3^{gr},996$ de sulfure, dissous dans 500^{cc} d'eau, ont donné, pour $1^{éq}$:

$$-3^{Cal},1,$$
$$-3^{Cal},5;$$

moyenne, $-3^{Cal},3$ à la température de 17°.

6. *Sulfure hydraté* NaS, 4,5HO. — Le sulfure cristallisé NaS, 9HO, abandonné dans le vide en présence d'acide sulfurique, s'effleurit en donnant une substance blanche qui conserve la forme des cristaux primitifs.

L'analyse m'a conduit à la formule NaS + 4,5HO :

	Trouvé.	Calculé.
Soufre.....	20,2	20,12
Métal......	28,82	28,9

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau. $7^{gr},5$ à $4^{gr},17$ de sulfure, dissous dans 500^{cc} d'eau, ont donné :

$$\begin{array}{r} \text{Cal} \\ -2,5, \\ -2,4, \\ -2,5, \\ -2,5; \end{array}$$

moyenne, — $2^{Cal},5$ à la température de 17°.

7. *Conséquences thermiques.* — Les données nouvelles peuvent nous fournir plusieurs conséquences dignes d'intérêt.

1° *Chaleur de formation du sulfure à partir des éléments.* — Nous savons que

Na + S sol. = NaS diss. dégage. $+51^{Cal},6$.

La chaleur de formation du corps anhydre sera égale à $51^{Cal},6$, moins sa chaleur de dissolution; on voit donc que

Na + S sol. = NaS anh. dégage... $+44^{Cal},1$.

2° *Chaleur d'hydratation du sulfure.* — Sa notion résulte immédiatement de la connaissance des chaleurs de dissolution des hydrates et du corps anhydre :

			Eau liquide.	Eau solide.	
					Pour HO.
			Cal	Cal	Cal
NaS anh.	+ 4,5HO	= NaS, 4,5HO..	+ 10,0	+ 6,8	+ 1,54
NaS anh.	+ 5HO	= NaS, 5HO....	+ 10,8	+ 7,23	+ 1,44
NaS anh.	+ 9HO	= NaS, 9HO....	+ 15,86	+ 9,43	+ 1,04
NaS, 4,5HO	+ 0,5HO	= NaS, 5HO....	+ 0,8	+ 0,43	+ 0,86
NaS, 5HO	+ 4HO	= NaS, 9HO....	+ 5,06	+ 2,20	+ 0,55

Ces relations nous montrent que la perte d'énergie résultant de la fixation de $1^{éq}$ d'eau décroît beaucoup dans les hydrates successifs : c'est un fait général, dont nous avons ici une excellente vérification.

II. — Sulfhydrates de sulfure de sodium.

1. *Sulfhydrate anhydre* NaS, HS. — On a peu étudié es sulfhydrates de sodium. On ne signale guère que le composé Na^3HS^4, obtenu par Gay-Lussac et Thenard en faisant agir l'acide sulfhydrique sur le sodium. Quant au sulfhydrate cristallisé et apparemment hydraté, Berzélius en décrit la formation, mais sans s'inquiéter de sa composition, d'où il résulte qu'on voit aujourd'hui notée dans les divers Traités l'existence d'un sulfhydrate cristallisé NaS, HS.

J'ai reproduit le composé de Gay-Lussac par la même méthode : le sulfure obtenu s'écarte peu de la composition indiquée par les deux illustres chimistes, mais il contient toujours des polysulfures et des impuretés provenant de l'attaque des vases.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur le bicarbonate de soude chauffé au rouge sombre ne fournit pas de bons résultats : on voit ce sel se colorer peu à peu en jaune rougeâtre. Le corps obtenu, moins coloré après refroidissement, est assez voisin du sulfhydrate, mais contient encore du soufre en excès.

J'ai préparé le sulfhydrate anhydre en évaporant dans un courant d'hydrogène sulfuré sec la solution concentrée ; celle-ci s'obtenait elle-même en saturant avec ce gaz les cristaux de monosulfure NaS, 9HO.

Les cristaux sont placés dans un vase à col court où circule un courant lent d'hydrogène, pour empêcher tout contact oxydant de l'air : on y fait arriver le gaz sulfhydrique bien purgé d'air ; les cristaux se dissolvent peu à peu ; la liqueur prend une teinte rougeâtre, qui disparaît promptement quand la saturation est terminée, pour faire place à une coloration verdâtre, due sans doute à la présence de traces de fer.

Le matras qui contient la solution est alors chauffé au bain de sable dans le courant gazeux ; la matière perd son eau et, finalement, prend l'aspect d'une masse solide, d'un blanc légèrement jaunâtre, qui ne dégage plus de vapeur d'eau. On laisse refroidir dans le courant d'acide sulfhydrique.

2. Le sulfhydrate ainsi obtenu est blanc, d'une dureté assez grande ; il est très hygrométrique.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans donner de dépôt de soufre ; la liqueur obtenue est très légèrement opaline.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Soufre.......	56,7	57,1
Métal........	40,7	41,0

J'ai dissous ce corps dans l'eau et mesuré sa chaleur de dissolution : le poids a varié de $0^{gr},799$ à $2^{gr},634$; j'ai trouvé pour $1^{éq}$ de sulfhydrate dissous dans 104 à 830 parties d'eau, à des températures comprises entre 10° et 16°,

$$\begin{array}{l} \overset{\text{Cal}}{+4,5}, \\ +4,24, \\ +4,5, \\ +4,41, \\ +4,31; \end{array}$$

moyenne, $+4^{\text{Cal}},4$.

Dans une expérience, le liquide obtenu a été attaqué par de l'acide chlorhydrique étendu, en excès ; la chaleur dégagée a été $+5^{\text{Cal}},9$ pour $1^{éq}$, résultat très voisin de la valeur admise $+6^{\text{Cal}},0$.

3. *Sulfhydrate hydraté* $NaS,HS,4HO$. — On évapore avec précaution, dans un courant d'hydrogène sulfuré, la solution concentrée de sulfhydrate. Lorsqu'on a chassé à peu près la moitié de l'eau du monosulfure primitif employé, la liqueur obtenue, soumise à un refroidissement

brusque, abandonne de longues aiguilles incolores, qui paraissent appartenir au système clinorhombique. Cette cristallisation est assez capricieuse, la solution se sursaturant avec une grande facilité; mais cette difficulté disparaît dès qu'on possède un cristal de la substance.

Ces aiguilles sont excessivement déliquescentes et ne peuvent être desséchées que très difficilement; elles ont une odeur et une saveur hépatiques; en présence de l'air, elles ne tardent pas à jaunir, comme le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ces cristaux, soumis à l'analyse, ont donné :

	Trouvé.	Calculé pour 4HO.
Soufre.......	33,0	34,7
Métal........	24,4	25,0

La composition de cette substance paraît être

$$NaS, HS, 4HO.$$

On a dissous dans l'eau des poids de sulfhydrate variant de $5^{gr},08$ à $8^{gr},90$; trois expériences ont donné pour $1^{éq}$ du corps dissous dans 60 à 100 parties d'eau, à la température de 17°, 5,

$$\begin{aligned} &\overset{\text{Cal}}{-1,73},\\ &-1,26,\\ &-1,58, \end{aligned}$$

ce qui donne une moyenne de $-1^{Cal},53$. La précision des mesures est diminuée par l'extrême déliquescence de ce composé.

4. *Conséquences thermiques.* — Des résultats qui précèdent et des données déjà connues, nous pouvons déduire diverses conséquences.

1° *Chaleur de formation du sulfhydrate à partir des éléments.* — Nous l'obtenons aisément au moyen des deux cycles qui suivent :

Système initial.....	$Na, S^2 sol, H.$
Système final.......	$NaS, HS diss.$

Premier cycle.

Na + S^2sol. + H = NaS, HSanh. dégage.....	x
NaS, HSanh. = NaS, HSdiss..............	$+ 4^{Cal},4$
Somme........	$x + 4^{Cal},4$

Deuxième cycle.

	Cal
Na + Ssol. = NaSdiss..................	+ 51,6
H + Ssol. = HSdiss...........	+ 4,6
NaSdiss. + HSdiss. = NaS, HSdiss.........	+ 3,9
Somme........	+ 60,1

D'où

$$x = 60^{Cal},1 - 4^{Cal},4$$
$$= 55^{Cal},7.$$

2° *Chaleur de formation à partir du sulfure anhydre et de l'hydrogène sulfuré.* — Nous pouvons, en partant du métal, arriver au sulfhydrate par deux cycles distincts :

Premier cycle.

Na + S^2sol. + H = NaS, HSanh. dégage.. $+ 55^{Cal},7$

Deuxième cycle.

	Cal
Na + Ssol. = NaSanh.................	+ 44,1
H + Ssol. = HSgaz....................	+ 2,3
NaSanh. + HSgaz = NaS, HSanh........	x

D'où

$$x = 55^{Cal},7 - 46^{Cal},4$$
$$= + 9^{Cal},3.$$

L'expérience démontre en effet que l'hydrogène sulfuré se combine au monosulfure anhydre pour donner un sulfhydrate.

3° *Chaleur de formation à partir de la soude caustique et de l'acide sulfhydrique.* — Nous arriverons à l'aide des deux cycles suivants :

Système initial.....	NaO, HOsol., 2 HSgaz,
Système final......	NaS, HSdiss.

Premier cycle.

NaO, HO sol + 2 HS gaz = NaS, HS anh + 2 HO gaz dég.	x
2 HO gaz = 2 HO liq.	$+\ 9^{Cal},6$
NaS, HS anh. = NaS, HS diss.	$+\ 4^{Cal},4$
Somme........	$x + 14^{Cal},0$

Deuxième cycle.

	Cal
NaO, HO sol. = NaO, HO diss....................	+ 9,8
2 HS gaz = 2 HS diss..........................	+ 4,6
NaO, HO diss. + 2 HS diss. = NaS, HS diss.........	+ 7,75
Somme...........	+ 22,15

D'où

$$x = 22^{Cal},15 - 14^{Cal},0$$
$$= +\ 8^{Cal},15.$$

On voit, en effet, que la soude caustique chauffée dans l'hydrogène sulfuré absorbe ce gaz en donnant du sulfhydrate ; ce mode de préparation ne peut pas être employé, à cause de la facilité avec laquelle la soude corrode les vases où l'on voudrait opérer la réaction.

4° *Chaleur d'hydratation du sulfhydrate.* — On la déduit des chaleurs de dissolution des sulfhydrates anhydre et hydraté; on voit que :

$$NaS, HS\,anh. + 4HO = NaS, HS, 4HO$$

dégage :

Eau liquide........	$+\ 5^{Cal},93$
Eau solide.........	$+\ 3^{Cal},07$

CHAPITRE III.

SULFURES ET SULFHYDRATES DE SULFURE DE POTASSIUM.

I. — Sulfures de potassium.

1. *Sulfure anhydre* KS. — Le monosulfure anhydre de potassium est encore plus difficile à obtenir que celui de

sodium, parce qu'il attaque plus vivement les vases où on veut le produire. Berthier l'a obtenu, comme celui de sodium, en calcinant un mélange intime de sulfate de potasse et de charbon ; le composé rouge chair ainsi préparé est assez impur et contient des quantités notables de polysulfures.

MM. Favre et Silbermann ont étudié la chaleur de dissolution dans l'eau de ce produit, et trouvé pour sa valeur $+5^{Cal},3$.

J'ai tenté de préparer le monosulfure anhydre, en déshydratant rapidement dans un courant d'hydrogène sec le sulfure effleuri KS, 2HO.

Ce dernier est placé dans une nacelle de porcelaine, que l'on dispose dans un tube de verre, traversé par de l'hydrogène sec ; la température étant élevée vers 300°, le sulfure perd de l'eau, devient pâteux, se colore successivement en jaune, puis en brun ; quand il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on laisse refroidir dans le courant de gaz. La masse obtenue est couleur chair, semblable au produit de Berthier. Ce corps est loin d'être pur, car l'attaque de la nacelle a été profonde, et l'analyse montre que le poids des silicates et aluminates formés atteint le cinquième du poids total de la substance.

Aussi les déterminations calorimétriques faites avec cette matière ne doivent être acceptées que sous toutes réserves.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau. Le poids de la nacelle étant connu à l'avance, on la pesait de nouveau remplie de sulfure : la différence de poids donnait le poids de ce dernier, augmenté du poids des silicates et aluminates. Après l'expérience, on dosait par l'iode, dans le liquide obtenu, le monosulfure dissous, ce qui donnait une seconde valeur du poids de sulfure existant dans la substance employée. Dans les essais effectués, il y a toujours eu une différence très notable entre le poids de sulfure cal-

culé par l'essai à l'iode et le poids trouvé par les pesées ; cette différence est sensiblement égale au poids des silicates, aluminates et du soufre en excès qu'il contient.

On a eu, par exemple :

Poids donné par les pesées.....	$3^{gr},864$
Poids calculé par l'iode	$3^{gr},137$
Différence...	$0^{gr},727$

Il est clair que la chaleur dégagée, calculée pour $1^{éq}$, sera différente selon qu'on adoptera l'un ou l'autre de ces poids comme poids réel de la substance. Le choix en est difficile, car on ne possède aucune notion sur la chaleur de dissolution des silicates et aluminates qui accompagnent le sulfure.

Trois expériences ont donné pour $1^{éq}$ dissous dans environ cent vingt fois son poids d'eau, à la température de 18° :

	Poids obtenu par pesées.		Poids par l'iode.
	Cal		Cal
	+ 3,8		+ 4,8
	+ 4,0		+ 4,9
	+ 4,4		+ 5,4
Moyenne...	+ 4,1	Moyenne..	+ 5,0

MM. Favre et Silbermann avaient trouvé $+5^{Cal},3$, valeur voisine de la seconde moyenne, ce qui tendrait à la faire adopter, c'est-à-dire à faire admettre que les silicates et aluminates ne dégagent pas de chaleur avec l'eau.

2. On peut déduire aisément la chaleur de formation du sulfure à partir des éléments. Nous savons que

K + S sol. = KS diss. dégage .... $+ 56^{Cal},3$,

La chaleur de formation du corps anhydre sera égale à $56^{Cal},3$, moins sa chaleur de dissolution :

K + S = KS anh. dégage:	Premier nombre ...	$+52^{Cal},1$
	Deuxième nombre ..	$+51^{Cal},3$

Mais on ne doit, je le répète, accepter que sous toutes réserves les nombres ainsi déterminés.

3. *Sulfure hydraté* KS, 5HO. — Une solution concentrée de monosulfure, abandonnée dans le vide sec, donne, d'après Schœne [1], des cristaux ayant la composition KS, 5HO. Je suis arrivé aux mêmes résultats.

On place dans un matras 250gr de potasse pure, additionnés d'une petite quantité d'eau. Un courant lent d'hydrogène circule dans le matras, pour empêcher le contact de l'air; on dirige dans la potasse un courant rapide d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation totale : les fragments d'alcali se dissolvent peu à peu dans la liqueur, qui, d'abord jaunâtre, prend une teinte verdâtre, puis violacée, quand la saturation est terminée. On ajoute alors 250gr de potasse pure : ils se dissolvent dans la liqueur très chaude, et l'on obtient un liquide rougeâtre, qui, par refroidissement, abandonne déjà des cristaux de sulfure.

Ce liquide, placé dans le vide sur l'acide sulfurique, ne tarde pas à se remplir d'une masse cristalline, dont la surface commence à s'effleurir.

Les cristaux ainsi obtenus se présentent sous des formes nettes qui doivent appartenir au système orthorhombique; ce sont des tables biseautées, qui rappellent certains cristaux naturels de sulfate de baryte; le plus souvent ils sont groupés en trémies. Leur couleur est légèrement rosée; ils sont très déliquescents dans l'air humide, et au contraire ils s'effleurissent dans les gaz secs avec la plus grande facilité.

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Métal	38,5	39,0
Soufre	16,6	16,0
Eau (par différence)	44,9	45,0
	100,0	100,0

(1) *Annales de Poggendorff*, 1867, t. CXXXI, p. 380.

Ils se dissolvent dans l'eau en donnant une liqueur parfaitement limpide, qui ne se trouble pas par l'addition d'acide chlorhydrique. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette dissolution. Le poids des cristaux a varié de $5^{gr},632$ à $8^{gr},355$ pour 500^{cc} d'eau. Trois expériences ont donné, pour $1^{éq}$ de sulfure dissous dans 75 à 90 parties d'eau, à la température de 16°,

$$\begin{aligned} &\overset{\text{Cal}}{-2,66},\\ &-2,5,\\ &-2,61; \end{aligned}$$

moyenne, $-2^{Cal},6$.

4. *Sulfure hydraté* KS, 2HO. — Les cristaux que nous venons de décrire, placés dans le vide sec, s'effleurissent et perdent $3^{éq}$ d'eau. La matière blanche ainsi obtenue correspond à la formule KS, 2HO [1]. J'ai vérifié cette composition; l'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Métal	53,1	53,4
Soufre.............. ..	21,9	21,9
Eau (par différence).....	25,0	24,7
	100,0	100,0

Ce sulfure a été dissous dans l'eau; la chaleur dégagée a été, pour $1^{éq}$ de sulfure dissous dans 200 parties d'eau, à la température de 17°,6,

$$\begin{aligned} &\overset{\text{Cal}}{+1,97},\\ &+1,83, \end{aligned}$$

ce qui donne une moyenne de $+1^{Cal},9$.

5. De la connaissance des chaleurs de dissolution des deux sulfures hydratés, on déduirait aisément les chaleurs d'hydratation du sulfure anhydre, si l'on connaissait celle-ci avec quelque précision; mais, cette dernière donnée étant

(1) SCHOENE, *loc. cit.*

trop incertaine, les nombres obtenus n'offriraient que peu d'intérêt.

Signalons seulement la chaleur de formation du second hydrate à partir du premier :

$$KS, 2HO + 3HO = KS, 5HO \text{ dégage:} \begin{cases} \text{Eau liquide.} & +4^{Cal},5 \\ \text{Eau solide..} & +2^{Cal},3 \end{cases}$$

II. — Sulfhydrates de sulfure de potassium.

1. D'après Berzélius, on obtient du sulfhydrate anhydre par l'action prolongée de l'acide sulfhydrique sec sur le carbonate de potasse chauffé au rouge sombre. Ce procédé m'a constamment conduit à une substance jaunâtre, dont la composition s'écarte peu de la formule KS, HS, mais qui contient toujours des polysulfures, comme l'indiquent sa couleur et le dépôt de soufre qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique.

L'action directe de l'hydrogène sulfuré sur le potassium ne fournit pas de meilleurs résultats. L'opération, très difficile à modérer, donne une matière blanche ou jaunâtre boursouflée, voisine du sulfhydrate, mais toujours souillée par un excès de soufre.

J'ai préparé le sulfhydrate anhydre en déshydratant par la chaleur, dans un courant d'hydrogène sulfuré sec, le sulfhydrate cristallisé hydraté. Schœne (1) obtenait ce dernier en évaporant dans le vide, sur du chlorure de calcium sec, une solution concentrée de sulfhydrate. J'ai obtenu ce même corps en évaporant convenablement la dissolution dans un courant d'acide sulfhydrique et laissant refroidir. Nous avons décrit plus haut la préparation de cette liqueur concentrée (même Chapitre, I, 3). Le liquide, légèrement rosé, est chauffé dans un ballon où circule le gaz sulfhydrique sec, et l'on continue l'évaporation jusqu'à ce qu'une

(1) *Annales de Poggendorff*, 1867, t. CXXXI, p. 380.

légère pellicule se forme à la surface : la liqueur, refroidie, abandonne des cristaux semblables à ceux qu'on obtient par l'évaporation dans le vide sec de la solution de sulfhydrate. Ce sont des lamelles, blanches comme neige, très déliquescentes, qui jaunissent promptement au contact de l'air : elles sont inaltérables dans le vide. On peut les obtenir sous forme de lames très brillantes, en abandonnant au refroidissement lent de l'hiver une solution concentrée.

Ces cristaux, chauffés légèrement dans l'hydrogène sulfuré sec, jaunissent sans perdre d'eau; si l'on élève la température vers 200°, l'eau se dégage, et l'on obtient le sulfhydrate anhydre.

C'est une masse amorphe jaunâtre, bien moins corrosive que le monosulfure; traitée par l'acide chlorhydrique, elle donne une liqueur un peu laiteuse, ce qui tient à la présence d'une petite quantité de polysulfures formés pendant la déshydratation. Elle fond au rouge sombre en un liquide jaunâtre, qui attaque peu les vases où l'on opère cette fusion.

2. *Sulfhydrate anhydre* KS, HS. — L'analyse a donné pour le corps que nous venons de décrire :

	Trouvé.	Calculé.
Métal........	53,4	54,16
Soufre.......	43,9	44,4

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau ; le poids de substance dissoute dans 500^{cc} d'eau a varié de 13^{gr},02 à 1^{gr}, 206. Six expériences ont donné pour 1^{éq} de sulfhydrate dissous dans 40 à 400 parties d'eau, à la température de 17°,

$$\begin{array}{r} \text{Cal} \\ +0,73, \\ +0,70, \\ +0,74, \\ +0,78, \\ +0,90, \\ +0,74; \end{array}$$

moyenne, + 0^{Cal},77.

L'effet thermique observé ici étant très faible, l'erreur qu'on peut commettre dans l'expérience devient plus sensible.

3. *Sulfhydrate hydraté* KS, HS, $\frac{1}{2}$HO. — Schœne a donné pour ce composé la formule KS, HS, HO. J'avais d'abord adopté moi-même cette composition, bien que mes analyses m'eussent toujours conduit à un excès de métal et même de soufre ; les analyses publiées par Schœne lui-même présentent aussi cette particularité, très singulière pour un corps aussi déliquescent et inaltérable dans le vide sec. De nouvelles analyses m'ont conduit à admettre la formule KS, HS, $\frac{1}{2}$ HO.

	Trouvé.	Calculé pour $\frac{1}{2}$ HO.	Calculé pour HO.
Soufre...	40,2	41,9	39,5
Métal....	51,07	50,9	48,2

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution. Le poids variant de $11^{gr},0$ à $2^{gr},07$, quatre expériences ont donné, pour $1^{éq}$ KS, HS, $\frac{1}{2}$HO dissous dans 45 à 240 parties d'eau, à la température de 16°,

$$\begin{aligned} &\overset{\text{Cal}}{+0,63},\\ &+0,56,\\ &+0,62,\\ &+0,65; \end{aligned}$$

moyenne, $+0^{Cal},62$.

4. *Conséquences thermiques.* — Les résultats qui précèdent permettent d'arriver à plusieurs conclusions dignes d'intérêt et analogues à celles obtenues précédemment pour le sodium. On les obtient au moyen de cycles de réactions exactement comparables à ceux que nous avons employés plus haut.

1° *Chaleur de formation du sulfhydrate anhydre.* — On trouve ainsi que :

$$K + S^2 \text{ sol.} + H = KS, HS \text{ anh. dégage} \dots\dots + 64^{Cal},0.$$

De même

$$KO,HO\text{sol.} + H^2S^2\text{gaz} = KS,HS\text{ anh.} + H^2O^2\text{gaz dég.} + 14^{Cal},48.$$

Comme l'indique le signe thermique de cette réaction, l'hydrogène sulfuré agit sur la potasse caustique pour donner du sulfhydrate. J'ai tenté d'obtenir ce dernier par ce procédé; mais, à la température où l'on opère, la potasse attaque fortement les vases, et le sulfhydrate formé est impur.

Quant à la chaleur de formation à partir du sulfure anhydre et de l'hydrogène sulfuré gazeux, sa connaissance exige celle de la chaleur de dissolution du sulfure, donnée qui n'est pas déterminée avec assez de précision. Si l'on adopte les valeurs trouvées, on verra que la réaction.

$$KS\text{ anh.} + HS\text{gaz} = KS, HS\text{ anh. dégage.... } + 9^{Cal},5 \text{ à } 10^{Cal},4.$$

Cette quantité est positive, ce qui s'accorde avec le fait bien connu de la transformation du sulfure en sulfhydrate par l'hydrogène sulfuré gazeux.

2° *Chaleur d'hydratation du sulfhydrate anhydre.* — On la déduit immédiatement des chaleurs de dissolution des sulfhydrates anhydre et cristallisé. On voit que :

$$KS,HS\text{ anh.} + \tfrac{1}{2}HO = KS,HS\tfrac{1}{2}HO \text{ dégage: } \begin{cases} \text{Eau solide..} & -0^{Cal},21 \\ \text{Eau liquide.} & +0^{Cal},15 \end{cases}$$

Le sulfhydrate cristallisé est donc formé avec une légère absorption de chaleur à partir du corps anhydre et de l'eau solide. Cette circonstance est exceptionnelle, presque tous les hydrates salins étant formés avec dégagement de chaleur à partir de l'eau solide. M. Berthelot l'a signalée dans le butyrate de soude et quelques autres sels.

5. Comparons les chaleurs de formation des composés analogues de potassium et de sodium :

	Sodium.	Potassium.
	Cal	Cal Cal
$M + S$ sol. $= MS$ anh. dégage....	$+44,1$	$+52,1$ à 51,
$M + S^2 + H = MS, HS$ anh.........	$+55,7$	$+64,0$
$MS + HS$ gaz $= MS, HS$ anh.........	$+9,3$	$+9,5$ à 10,
$MO, HO + H^2S^2$ gaz $= MS, HS + H^2O^2$ gaz..	$+8,15$	$+14,5$

L'examen de ces résultats nous apprend que la formation du sulfure et du sulfhydrate anhydres, à partir des éléments, dégage plus de chaleur pour le potassium que pour le sodium. On sait qu'il en est de même pour les diverses combinaisons de ces métaux avec les métalloïdes. Cette quantité de chaleur est considérable; quand on chauffe légèrement un mélange de soufre et de métal alcalin, la réaction se produit avec une sorte d'explosion, et le vase où l'on opère résiste rarement à la brusque élévation de température.

Mais cette chaleur est moindre que celle qui se dégage dans l'union de ces métaux avec le chlore, le brome, l'iode, et vraisemblablement avec l'oxygène. Aussi le soufre est-il déplacé par ces corps dans les sulfures alcalins.

En présence de l'oxygène ou de l'air, l'action est plus complexe. Le sulfure chauffé brûle vivement en donnant, non l'alcali anhydre, mais du sulfate, dont la formation correspond à l'effet thermique maximum; pour le sulfure de sodium, il est aisé de voir que la réaction

$$NaS + O^4 = NaO, SO^3 \text{ dégage...... } +119^{Cal},1,$$

quantité de chaleur considérable, suffisante pour amener à l'incandescence la masse du sel.

CHAPITRE IV.

SULFURES ALCALINS DISSOUS.

1. M. Thomsen a constaté (1) que, si l'on fait agir l'acide sulfhydrique sur une solution étendue de soude, les $2^{éq}$

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXL, 1870.

absorbés successivement dégagent sensiblement la même quantité de chaleur. Les deux réactions

$$NaO \text{ très dilué} + 2HS = NaS, HS \text{ très dilué},$$
$$2NaO \text{ très dilué} + 2HS = 2NaS \text{ très dilué},$$

produisent des effets thermiques identiques. On en conclut que le sulfure neutre NaS n'existe pas dans les liqueurs étendues, celles-ci renfermant seulement du sulfhydrate de sulfure qui coexiste avec l'alcali libre.

Les deux systèmes

$$2NaS \text{ très dilué},$$
$$NaO \text{ très dilué} + NaS, HS \text{ très dilué}$$

sont identiques.

2. Il importait de voir ce qui se passe dans les solutions concentrées.

Pour cela, j'ai mesuré les chaleurs de dilution du sulfure, du sulfhydrate et de l'alcali, pris à divers degrés de concentration. M. Berthelot a indiqué ([1]) les formules très simples, à l'aide desquelles la chaleur de formation d'une liqueur concentrée se déduit de la chaleur de formation de la liqueur étendue, pourvu que l'on connaisse les chaleurs de dilution des composants et du composé en présence d'une quantité d'eau finale identique.

Soient δ la chaleur de dilution de l'alcali, rapportée à 1^{eq}

$$(NaO, HO = 40^{gr}, \quad KO, HO = 56^{gr}),$$

δ' celle du sulfhydrate

$$(NaS, HS = 56^{gr}, \quad KS, HS = 72^{gr}),$$

Δ celle du sulfure

$$(NaS = 39^{gr}, \quad KS = 55^{gr}).$$

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 55.

1° Nous savons que la réaction

$$NaO, HO \text{ diss.} + HS \text{ diss.} = NaS \text{ diss.}$$

dégage, pour les liqueurs très étendues : $+3^{Cal},85$. Un second équivalent d'acide sulfhydrique donne un dégagement de chaleur à peu près identique : $+3^{Cal},9$. Nous voyons donc que pour de grandes dilutions,

$$NaO, HO \text{ diss.} + 2HS \text{ diss.} = NaS, HS \text{ diss. dégage.} \quad +7^{Cal},85.$$

Si l'hydrogène sulfuré est gazeux,

$$NaO, HO \text{ diss.} + 2HS \text{ gaz.} = NaS, HS \text{ diss. dég..} \quad +12^{Cal},35.$$

Le nombre est le même pour la potasse.

Dans les liqueurs concentrées, la chaleur dégagée sera

$$Q = 12^{Cal},35 + \delta - \delta',$$

formule qui permet d'apprécier la *variation de la chaleur de formation du sulfhydrate* par l'alcali et l'hydrogène sulfuré gazeux, quand on fait varier la dilution.

2° La réaction

$$2(NaO, HO) \text{ diss.} + 2HS \text{ gaz.} = 2NaS \text{ diss.}$$

dégage, pour les liqueurs diluées, $+12^{Cal},3$, quantité de chaleur sensiblement égale à celle qui répond à la réaction considérée précédemment.

Si l'on opère avec des liqueurs concentrées, la chaleur dégagée sera

$$Q' = 12^{Cal},3 + 2(\delta - \Delta).$$

De là résulte la connaissance de la *variation de la chaleur de formation du sulfure,* quand on fait varier la dilution des liqueurs.

3° Quand on ajoute une solution étendue de soude à une solution également très étendue de sulfhydrate de sulfure, on n'observe pas d'effet thermique sensible. Cela résulte de ce qui précède.

La réaction

$$(NaO, HO) \text{ diss.} + (NaS, HS) \text{ diss.} = 2 \, NaS \text{ diss.}$$

ne dégage pas de chaleur pour les liqueurs diluées ([1]).

Pour les liqueurs concentrées, elle donnera

$$Q_1 = \delta + \delta' - 2\Delta.$$

Selon que cette quantité sera notable ou insensible pour les liqueurs concentrées, on pourra conclure que le sulfhydrate se combine ou non avec l'alcali, pour donner du sulfure bibasique existant réellement dans la dissolution.

3. Il s'agit donc de déterminer les chaleurs de dilution du sulfure, du sulfhydrate et de l'alcali.

M. Berthelot a donné les chaleurs de dilution des solutions de potasse et de soude ([2]). Ses déterminations ont été faites à des températures comprises entre 10° et 15°. Je n'ai pu me servir de ces données, car mes expériences sur les sulfures et sulfhydrates ont été faites à des températures voisines de 17°, et il était nécessaire d'avoir les chaleurs de dilution des alcalis à la même température. Cette précaution est indispensable, la chaleur de dilution variant beaucoup avec la température, ainsi que l'a montré M. Berthelot ([3]).

On forme d'abord les diverses solutions de concentrations connues : on détermine leur densité. Un certain volume, dont la température a été mesurée avec soin, est jeté dans l'eau du calorimètre ; on observe l'effet thermique produit, et le liquide résultant est soumis à un essai volumétrique qui permet de vérifier le poids de la substance dissoute.

Chaque détermination est la moyenne de deux ou trois

([1]) M. Thomsen (*loc. cit.*) a trouvé un dégagement de chaleur de $+ 0^{Cal},064$, quantité négligeable.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV.

([3]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 134.

expériences, qui sont d'ailleurs, dans tous les cas, extrêmement concordantes.

Les chaleurs spécifiques des diverses liqueurs n'étant pas connues, j'ai admis que le produit de la chaleur spécifique par la densité est voisin de l'unité, ce qui revient à remplacer un volume du liquide par un égal volume d'eau. M. Berthelot a montré qu'en général il en est ainsi pour les solutions salines étendues, et je l'ai vérifié dans le cas actuel.

Pour les liqueurs concentrées, l'écart est plus grand, mais l'erreur commise est faible, parce que, dans ce cas, le volume de liqueur employé est petit vis-à-vis du volume du dissolvant.

Citons un cas des plus défavorables : KO, HO + $4H^2O^2$. Sa chaleur spécifique est 0,625, sa densité 1,48 ; le produit de ces deux nombres est 0,925. En tenant compte de cette valeur, on arrive pour la chaleur de dilution à $+1^{Cal},84$, au lieu de $+1^{Cal},86$. La différence est très faible.

4. *Dilutions des sulfures de potassium et de sodium.* — Les solutions se préparent facilement au moyen des sulfures cristallisés NaS, 9HO, KS, 5HO, qui peuvent être obtenus en quantité notable à l'état de pureté. Leur composition a toujours été contrôlée par un essai sulfhydrométrique, basé sur l'emploi d'une liqueur titrée d'iode.

Les expériences ont été faites à la température de 17°.

Chaleurs de dilution du sulfure de sodium à 17°.

	DENSITÉ.	DISSOLVANT total.	CHALEUR DE DILUTION trouvée.	CHALEUR DE DILUTION calculée pour 200 H^2O^2.
			Cal	Cal
NaS + 10 H^2O^2....	1,205	112 H^2O^2	— 0,72	— 0,78
+ 10,8	1,18	121	— 0,60	— 0,66
+ 12	1,16	141	— 0,59	— 0,64
+ 15	1,135	98	— 0,485	— 0,55
+ 20	1,11	121	— 0,38	— 0,44
+ 28	1,085	102	— 0,265	— 0,33
+ 35	1,06	150	— 0,23	— 0,27
+ 42	1,055	128	— 0,17	— 0,23
+ 51	1,05	152	— 0,139	— 0,18
+ 60	1,046	100	— 0,08	— 0,14
+ 63	1,035	233	— 0,12	— 0,12
+ 80	1,025	120	— 0,046	— 0,10
+ 120	1,020	290	— 0,06	— 0,06
+ 200	1,01	400	— 0,00	— 0,00

On constate ici, comme dans les cas qui vont suivre, que la chaleur de dilution est tout à fait négligeable quand la proportion du dissolvant atteint 200 H^2O^2 pour $1^{éq}$; elle devient déjà très faible quand on arrive à 120 H^2O^2.

Dans tous les cas observés, on voit que la dilution produit une absorption de chaleur.

Si l'on prend pour abscisses des longueurs proportionnelles à la quantité d'eau initiale et pour ordonnées des longueurs proportionnelles aux chaleurs de dilution, on obtient une série de points que l'on peut relier par une courbe continue. Cette courbe peut représenter la chaleur de dilution du sulfure dans les limites des expériences faites; elle est tout entière située au-dessous de l'axe des x et a l'aspect d'une hyperbole qui aurait cet axe pour asymptote.

La difficulté d'obtenir des liqueurs sursaturées ne m'a

pas permis d'étudier des solutions contenant moins de 10 H^2O^2 par équivalent de sulfure : la dissolution saturée était 10,8 H^2O^2.

Chaleurs de dilution du sulfure de potassium à 17°.

	DENSITÉ.	DISSOLVANT total.	CHALEUR DE DILUTION trouvée.	CHALEUR DE DILUTION calculée pour 200 H^2O^2.
			Cal	Cal
KS + 3,5 H^2O^2......	1,44	95 H^2O^2	+ 1,14	+ 1,10
+ 5	1,37	123	+ 0,34	+ 0,34
+ 10	1,21	117	— 0,21	— 0,21
+ 16,5	1,13	190	— 0,23	— 0,23
+ 20,0	1,115	123	— 0,18	— 0,18
+ 30	1,084	147	— 0,14	— 0,14
+ 60	1,06	296	— 0,05	— 0,05
+ 95	1,028	142	— 0,04	— 0,04
+ 127	1,02	200	— 0,00	— 0,00

Nous voyons que la dilution correspond, tantôt à un dégagement de chaleur, tantôt à une absorption. Les liqueurs concentrées étendues de beaucoup d'eau dégagent de la chaleur. Cette chaleur diminue avec la concentration, elle est nulle pour une solution voisine de KS + 7 H^2O^2 ; pour les liqueurs plus étendues, la dilution à 200 H^2O^2 absorbe de la chaleur; cette absorption croît jusqu'à un maximum voisin de — $0^{Cal},23$, qui correspond à peu près à KS + 14 H^2O^2 ; pour une telle liqueur, une addition d'eau absorbe de la chaleur, une soustraction d'eau en absorbe également. L'effet thermique devient négligeable quand la proportion du dissolvant atteint 120 H^2O^2. On peut, comme précédemment, figurer cette variation par une courbe hyperbolique. Celle-ci, située d'abord au-dessus de l'axe des x, s'abaisse rapidement et coupe cet axe vers 7 H^2O^2, atteint un minimum pour 14 H^2O^2, puis devient asymptote à ce même axe.

5. *Dilution des sulfhydrates de sulfure de sodium et de potassium.* — Les cristaux de sulfhydrates étant difficiles à obtenir à l'état de pureté, j'ai obtenu les diverses liqueurs au moyen de solutions concentrées, préparées par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'alcali pur. Le liquide ainsi formé était analysé avec soin ; il était ensuite facile, en ajoutant à un certain poids un poids d'eau convenable, de préparer les dissolutions de différentes concentrations. Leur composition était vérifiée par un essai sulfhydrométrique.

Chaleurs de dilution du sulfhydrate de sodium à 17°.

	DENSITÉ.	DILUTION.	CHALEUR DE DILUTION trouvée.	calculée pour 200 H^2O^2.
			Cal	Cal
NaS, HS + 4,47 H^2O^2	1,28	120 H^2O^2	— 0,72	— 0,78
+ 5,68....	1,25	146	— 1,0	— 1,05
+ 10.......	1,175	120	— 0,97	— 1,03
+ 15.......	1,12	66	— 0,62	— 0,77
+ 20.......	1,101	122	— 0,52	— 0,58
+ 41,6.....	1,06	125	— 0,21	— 0,27
+ 45.......	1,047	273	— 0,18	— 0,18
+ 66.......	1,029	118	— 0,076	— 0,136
+ 121......	1,01	274	— 0,06	— 0,06
+ 200......	//	400	— 0,00	— 0,00

Nous remarquons dans tous les cas une absorption de chaleur : égale à $-0^{Cal},78$ pour $NaHS^2 + 4,47 H^2O^2$, elle croît rapidement et devient $-1^{Cal},05$ pour $5,7\ H^2O^2$; elle est maximum pour une dilution voisine de cette dernière, puis décroît et finit par devenir nulle. Si nous représentons par une courbe cette chaleur de dilution, nous obtenons une courbe hyperbolique située tout entière au-dessous de l'axe des x. L'ordonnée, égale à $-0,78$ pour $4,47\ H^2O^2$, décroît rapidement et atteint un minimum

saillant, voisin de — 1,07, vers 7,5 H^7O^2; puis la courbe remonte rapidement et devient asymptote à l'axe des x.

Chaleurs de dilution du sulfhydrate de potassium à 17°.

	DENSITÉ.	DILUTION.	CHALEUR DE DILUTION trouvée.	CHALEUR DE DILUTION calculée pour 200 H^2O^2.
			Cal	Cal
KS, HS + 2,8 H^2O^2..	1,343	104 H^2O^2	— 0,07	— 0,09
+ 5.........	1,23	151	— 0,56	— 0,56
+ 10....... ..	1,171	132	— 0,53	— 0,53
+ 21...	1,098	135	— 0,30	— 0,30
+ 31.	1,07	120	— 0,19	— 0,19
+104.........	1,03	162	— 0,02	— 0,02
+115.........	1,029	230	— 0,00	— 0,00

Nous n'avons encore ici que des absorptions de chaleur; mais l'inspection des nombres du Tableau montre que pour une liqueur un peu plus concentrée que KS, HS + 2,8 H^2O^2 la dilution produirait un dégagement de chaleur. Nous constatons encore un maximum d'absorption, pour une solution un peu plus étendue que KS, HS + 5 H^2O^2. La courbe qui figurerait la chaleur de dilution a une forme analogue à celles que nous avons décrites : tout entière située au-dessous de l'axe des x, elle semblerait venir couper cet axe vers 2,5 H^2O^2; elle a un minimum bien caractérisé, voisin de — 0^{Cal}, 6, vers 7 H^2O^2; puis elle remonte pour devenir asymptote à l'axe des x.

6. *Dilution des solutions de soude et de potasse.* — Les dissolutions ont été préparées avec de la soude et de la potasse pures du commerce; une analyse préliminaire fait connaître la composition de l'alcali, qui est, comme on le sait, variable et différente de celle de l'alcali fondu. Ainsi, la soude employée avait la composition

$$NaHO, HO + 0,18 HO;$$

la potasse,

$$KO, HO + 0,87\,H^2O^2.$$

En dissolvant des poids connus dans des quantités convenables d'eau, on obtenait les diverses liqueurs, dont on vérifiait le titre par un essai alcalimétrique.

Chaleurs de dilution de la soude à 17°.

	DENSITÉ.	DILUTION.	CHALEUR DE DILUTION trouvée.	CHALEUR DE DILUTION calculée pour 200 H^2O^2.
			Cal	Cal
NaO,HO + 3,3 H^2O^2	1,44	42 H^2O^2	+ 2,71	+ 2,52
+ 7,1.....	1,26	44	+ 0,22	+ 0,03
+ 10,2.....	1,204	62	— 0,165	— 0,26
+ 14,1.....	1,16	57	— 0,21	— 0,33
+ 41,6.....	1,052	84	— 0,109	— 0,19
+ 57.......	1,045	167	— 0,082	— 0,12
+100.......	"	220	— 0,08	— 0,08
+200.......	"	400	— 0,00	— 0,00

La dilution donne lieu tantôt à un dégagement, tantôt à une absorption de chaleur. Les liqueurs concentrées dégagent beaucoup de chaleur quand on les étend d'eau : $+ 2^{Cal},5$ pour NaO,HO + 3,3 H^2O^2. La chaleur dégagée est nulle pour une liqueur voisine de NaO,HO + 7,1 H^2O^2. Les liqueurs plus étendues donnent un effet thermique négatif, qui a un maximum égal à $- 0^{Cal},33$ pour 14 H^2O^2, et qui diminue jusqu'à zéro quand on accroît la proportion initiale du dissolvant.

On peut figurer cette variation par une courbe hyperbolique : l'ordonnée, d'abord positive et égale à + 2,5 pour 3,3 H^2O^2, diminue très rapidement ; la courbe coupe l'axe des x vers 7,1 H^2O^2 ; elle possède un minimum — 0,33 vers 15 H^2O^2, puis remonte vers l'axe des x, auquel elle est asymptote.

…lution de la potasse à 17°.

DENSITÉ.	DILUTION.	CHALEUR DE DILUTION trouvée.	CHALEUR DE DILUTION calculée pour 200 H^2O^2.
		Cal	Cal
1,48	52 H^2O^2	+ 1,87	+ 1,9
1,29	89	+ 0,6	+ 0,6
1,232	67	+ 0,275	+ 0,28
1,14	78	+ 0,047	+ 0,05
1,045	200	+ 0,01	+ 0,01

La chaleur de dilution est ici toujours positive, et elle diminue en même temps que la concentration des liqueurs. La courbe qui représente cette valeur est située tout entière au-dessus de l'axe des x.

Les chaleurs de dilution de la soude et de la potasse, ainsi déterminées à la température de 17°, diffèrent de celles obtenues par M. Berthelot à une température plus basse : les courbes qui les représentent ont des formes analogues, mais leur position est changée par rapport à l'axe des x.

7. *Discussion des résultats qui précèdent.* — Les Tableaux que l'on vient de voir donnent les chaleurs de dilution du sulfure, du sulfhydrate et de l'alcali à la température de 17°, les dissolutions étant toujours ramenées à une grande dilution telle que 200 H^2O^2 par équivalent. Les expériences n'ont pu fournir ces données que pour un certain nombre de dilutions ; mais, ces résultats étant connus, on obtiendra par interpolation la chaleur qui correspond à une dilution quelconque comprise dans les limites des expériences. La construction des courbes facilite beaucoup ce travail, la courbe donnant immédiatement par son ordonnée la chaleur qui répond à telle dilution que l'on voudra.

Cela posé, nous allons successivement calculer les quantités Q, Q', Q_1 et examiner leur variation.

8. *Transformation du sulfhydrate en sulfure neutre par l'alcali.* — Nous avons vu plus haut (même Chapitre, 2)

que la réaction

$$NaO, HO \text{diss.} + NaS, HS \text{diss.} = 2 NaS \text{diss.} + 2 HO$$

dégage

$$Q_1 = \delta + \delta' - 2\Delta.$$

Formons la quantité Q_1 pour diverses dilutions. Il faut avoir soin de tenir compte des 2 HO formés, qui augmentent la dilution du sulfure.

Nous réunirons les résultats dans les deux Tableaux suivants :

Sulfure de sodium à 17°.

DILUTION de Na O, HO et de Na S, HS.	TIN de Na S.	δ.	δ'.	$\delta+\delta'$.	Δ.	2Δ.	Q_1.
		Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
9,5 H^2O^2.	10 H^2O^2.	−0,22	−1,04	−1,26	−0,78	−1,56	+0,30
10........	10,5......	−0,26	−1,03	−1,29	−0,72	−1,44	+0,15
15........	15,5......	−0,33	−0,77	−1,10	−0,53	−1,06	−0,04
20........	20,5......	−0,32	−0,58	−0,90	−0,43	−0,86	−0,04
30........	30,5......	−0,25	−0,38	−0,63	−0,30	−0,60	−0,03
41........	41,5......	−0,19	−0,26	−0,45	−0,28	−0,46	+0,01
100........	100,5......	−0,08	−0,06	−0,14	−0,08	−0,16	+0,02
200........	200,5......	−0,00	−0,00	−0,00	−0,00	−0,00	+0,00

Sulfure de potassium à 17°.

DILUTION de KS, HS et de KO, HO.	DILUTION de KS.	δ.	δ'.	$\delta+\delta'$.	Δ.	2Δ.	Q_1.
		Cal	Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
4 H^2O^2...	4,5 H^2O^2.	+1,9	−0,5	+1,4	+0,45	+0,90	+0,47
5........	5,5......	+1,5	−0,56	+0,94	+0,28	+0,56	+0,38
7,5......	8........	+0,6	−0,58	+0,02	−0,10	−0,20	+0,24
10........	10,5......	+0,32	−0,53	−0,21	−0,21	−0,42	+0,21
15........	15,5......	+0,13	−0,42	−0,29	−0,24	−0,48	+0,19
20........	20,5......	+0,03	−0,32	−0,29	−0,20	−0,40	+0,11
60........	60,5......	+0,00	−0,04	−0,04	−0,05	−0,10	+0,06
120........	120,5......	+0,00	−0,02	−0,02	−0,03	−0,06	+0,04
200........	200,5......	+0,00	−0,00	−0,00	−0,00	−0,00	+0,00

Nous voyons que la quantité Q_1, d'abord positive pour les liqueurs concentrées, décroît rapidement, pour devenir nulle dans les liqueurs étendues. Nous en concluons que la réaction de l'alcali sur le sulfhydrate de sulfure donne lieu à un dégagement de chaleur très sensible dans les solutions concentrées, ce qui paraît indiquer la formation d'une certaine dose de monosulfure dans ces liqueurs, dose qui diminue rapidement à mesure que la proportion d'eau augmente, et qui devient nulle pour une dilution un peu grande.

Le monosulfure semble donc exister réellement dans les solutions concentrées, et se décomposer progressivement par l'action de l'eau en alcali et sulfhydrate.

Le sulfure de sodium paraît détruit complètement dès que la dilution atteint $15H^2O^2$: le sulfure de potassium semble subsister en petite quantité, même en présence de $60H^2O^2$, et ne disparaître entièrement qu'avec une plus grande masse du dissolvant.

9. J'ai cherché à vérifier directement dans le calorimètre le dégagement de chaleur que donne le mélange des liqueurs concentrées de potasse et de sulfhydrate.

Les dissolutions employées avaient une composition représentée par les formules :

$KS,HS+4,15H^2O^2$	Densité	1,31
	Chaleur spécifique.	0,62
	$d \times c$	0,81
$KO,HO+4,15H^2O^2$	Densité	1,4
	Chaleur spécifique.	0,66
	$d \times c$	0,92

Un poids connu d'une des liqueurs est placé dans un tube de platine bouché, qui est immergé dans l'eau du calorimètre ; quand la température est bien établie, on ajoute avec une pipette un volume déterminé de l'autre liquide contenu dans un grand flacon où se trouve un thermomètre. On agite et on observe la chaleur dégagée.

Les expériences faites à la température de 10° ont donné pour $1^{éq}$ de sulfhydrate agissant sur $1^{éq}$ de potasse

$$\begin{array}{c} \text{Cal} \\ +0,74, \\ +0,70; \end{array}$$

moyenne, $+0^{Cal},72$.

Les résultats indiqués plus haut nous conduisent à $+0^{Cal},47$ à la température de 17°; mais on sait combien varient les chaleurs de dilution quand la température change. Il était donc nécessaire de déterminer ces dernières valeurs au voisinage de 10°. J'ai obtenu ainsi, à 9° :

$KO,HO + 4,5H^2O^2$ dilué à $230H^2O^2$ dégage ... $+1^{Cal},48$

Nous avions trouvé $+1^{Cal},8$ à 17°.

$KS,HS + 4,5H^2O^2$ dilué à $200H^2O^2$ dégage.... $-0^{Cal},72$

Nous avions trouvé à 17°, $-0^{Cal},5$.

$KS + 4,65H^2O^2$ dilué à $200H^2O^2$ dégage..... $-0^{Cal},07$,

au lieu de $+0^{Cal},4$ que nous avions obtenu à 17°.

Ces données nouvelles nous permettent de calculer la quantité Q_1 à 9°.

$$Q_1 = \delta + \delta' - 2\Delta = 0^{Cal},62.$$

La mesure directe nous a donné $+0^{Cal},72$, résultat sensiblement identique.

Le dégagement de chaleur est donc incontestable. Cependant on ne peut pas en conclure en toute rigueur la formation du monosulfure, car si l'on ajoute à $1^{éq}$ de potasse concentrée la quantité d'eau contenue dans $1^{éq}$ de sulfhydrate, on observe un effet thermique supérieur au précédent, ce qui autorise à prétendre que le premier est dû à l'action partielle de la potasse sur l'eau du sulfhydrate.

Cette objection ne paraît pouvoir s'adresser qu'aux grandes concentrations, où la variation de la somme

[illegible] que de la variation de l'un
[illegible] plus s'appliquer à partir
[illegible] cette circonstance n'existant

[illegible] la nature du phénomène en
[illegible] énoncé par M. Berthelot [1] :
[illegible] la quantité d'un des composants est
[illegible] aux autres, si elle varie seule,
[illegible] tend à devenir proportionnelle à la pe-
[illegible] tend vers une combinaison totale. »
[illegible] à une grande quantité de sulfhydrate
[illegible] de potasse, celle-ci tendra à une com-
[illegible] ; la chaleur observée dans ces conditions
[illegible] combinaison effectuée.

[illegible] pour ces expériences, des liqueurs concen-
[illegible] plus haut. Dans un petit calorimètre de
[illegible] on place 300^{cc} de sulfhydrate, dans lequel on ajoute successivement de petits volumes de potasse, soit 5^{cc}. Le sulfhydrate préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la potasse concentrée contient toujours une certaine proportion de ce gaz dissous, dont on le débarrasse par une ébullition dans un courant d'hydrogène. Si l'on néglige cette précaution, la première portion de potasse introduite se combine avec cette quantité libre, en donnant un dégagement de chaleur anomal qu'on ne retrouve plus dans les portions suivantes.

J'ai fait des expériences comparatives :

1° En ajoutant les quantités successives de potasse, dans une quantité d'eau égale à celle que contient le sulfhydrate ;

2° En ajoutant dans le sulfhydrate les quantités d'eau contenues dans les volumes de potasse employés.

Le Tableau suivant indique les résultats obtenus. Les

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 80, 254, 613.

chaleurs dégagées sont rapportées à $1^{éq}$ de potasse, la masse du sulfhydrate correspondant à $50^{éq},2$. Les deux dernières colonnes donnent les chaleurs dégagées dans les essais comparatifs avec l'eau.

ÉQUIVALENTS de potasse		CHALEUR DÉGAGÉE pour $1^{éq}$ de potasse		CHALEUR DÉGAGÉE par la potasse sur l'eau du sulfhydrate (pour $1^{éq}$ de potasse).	CHALEUR DÉGAGÉE par les petites portions d'eau sur le sulfhydrate.
ajoutés successivement.	Total ajouté.	successive.	totale.		
éq	éq	Cal	Cal	Cal	Cal
1......	1......	+1,2	+1,2	+1,3	+1,1
1......	2......	+1,06	+1,13	+1,3	+0,94
1......	3......	+0,97	+1,07	+1,34	+0,84
1......	4......	+0,90	+1,03	+1,41	+0,72
1......	5......	+0,85	+0,99	+1,4	//
5......	10......	+0,78	+0,88	+1,39	+0,46
5......	15......	+0,69	+0,82	//	+0,22
»......	50,2....	//	+0,72	//	+0,05

L'examen de ce Tableau nous montre que la quantité de chaleur, dégagée par une petite masse de potasse concentrée en présence de sulfhydrate, diminue rapidement quand augmente la quantité de potasse déjà ajoutée. Ce dégagement est de $+1^{Cal},2$ pour $1^{éq}$ de potasse ajouté à $50^{éq},2$ de sulfhydrate. Il n'est plus que $0^{Cal},85$ pour le cinquième équivalent, de $0^{Cal},69$ pour le quinzième.

La chaleur que donne le sulfhydrate additionné des quantités d'eau contenues dans les équivalents successifs de potasse décroît d'une valeur voisine de $+1^{Cal},1$ plus rapidement que la précédente.

Quant à la chaleur dégagée par la potasse avec l'eau du sulfhydrate, elle est sensiblement constante. Cette constance nous prouve que le dégagement de chaleur donné par la potasse avec le sulfhydrate ne provient pas de l'action de l'eau sur la potasse, et, comme cette valeur décroît

moins vite que celle qui est relative à l'action sur le sulfhydrate de l'eau de la potasse, nous devons conclure que le dégagement de chaleur observé doit réellement être attribué à la formation d'une certaine dose de sulfure neutre dans la liqueur.

Les résultats qui précèdent sont conformes aux prévisions de M. Berthelot, qui assimilait la formation du sulfure alcalin bibasique à celle des salicylates bibasiques ou des alcoolates alcalins ([1]).

Comme le sulfhydrate, le salicylate de soude dissous ans beaucoup d'eau ne donne pas de dégagement de chaleur appréciable en présence d'une solution de soude, tandis qu'avec les liqueurs assez concentrées il est possible d'obtenir un salicylate bibasique.

Dans les eaux thermales sulfureuses des Pyrénées, la dilution est très grande; les monosulfures alcalins doivent y être presque entièrement décomposés en alcalis et sulfhydrates, ces derniers mêmes étant dédoublés partiellement en acide sulfhydrique et alcalis libres.

11. *Formation de sulfhydrate de sulfure par l'alcali et l'hydrogène sulfuré gazeux.* — On a vu précédemment (même Chapitre, 2) que la réaction

$$\mathrm{NaO, HO}\ \text{diss.} + 2\,\mathrm{HS}\ \text{gaz} = \mathrm{NaS, HS}\ \text{diss.}$$

dégage dans les liqueurs concentrées

$$Q = 12^{\mathrm{Cal}},35 + \delta - \delta'.$$

Le calcul des valeurs de Q pour les diverses dilutions nous rendra compte des variations de la chaleur dégagée, quand on fait varier la masse du dissolvant. Il faut remarquer que les $2^{\text{éq}}$ d'eau mis en liberté augmentent de H^2O^2 la dilution du sulfhydrate.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX; 1873.

Sulfhydrate de sulfure de sodium à 17°.

DILUTION de Na O, HO.	DILUTION de Na S, HS.	δ.	δ'.	$\delta - \delta'$.	Q.
		Cal	Cal	Cal	Cal
$5H^2O^2$......	$6H^2O^2$......	−0,35	−1,05	+1,40	+13,75
9...........	10...........	−0,18	−1,03	+0,85	+13,20
10...........	11...........	−0,26	−0,99	+0,73	+13,08
15...........	16...........	−0,32	−0,73	+0,41	+12,76
20...........	21...........	−0,32	−0,56	+0,24	+12,59
30...........	31...........	−0,25	−0,37	+0,12	+12,47
41...........	42...........	−0,19	−0,26	+0,07	+12,42
100...........	101...........	−0,08	−0,08	+0,00	+12,35
200...........	201...........	−0,00	−0,00	+0,00	+12,35

Sulfhydrate de sulfure de potassium à 17°.

DILUTION de KO, HO.	DILUTION de KS, HS.	δ.	δ'.	$\delta - \delta'$.	Q.
		Cal	Cal	Cal	Cal
$4\ H^2O^2$....	$5\ H^2O^2$....	+1,87	−0,56	+2,43	+14,78
5...........	6...........	+1,5	−0,58	+2,08	+14,43
7,5........	8,5........	+0,6	−0,56	+1,16	+13,51
10...........	11...........	+0,32	−0,51	+0,83	+13,18
15...........	16...........	+0,13	−0,40	+0,53	+12,88
20...........	21...........	+0,03	−0,30	+0,33	+12,68
60...........	61...........	+0,00	−0,04	+0,04	+12,39
100...........	101...........	+0,00	−0,02	+0,02	+12,37
200...........	201...........	+0,00	−0,00	+0,00	+12,35

On voit dans ces Tableaux que la chaleur de formation du sulfhydrate à partir de l'alcali et du gaz sulfhydrique varie notablement quand on change la dilution des liqueurs. Pour les solutions concentrées, la variation est très rapide et paraît résulter principalement de la perte

d'énergie éprouvée par l'alcali dans les premiers degrés d'hydratation. Dans les liqueurs plus étendues, la variation est lente et semble due, soit à la décomposition progressive du sulfhydrate par l'action de l'eau, soit aux petits changements éprouvés par les liquides pendant la dilution, changements dont la cause nous est inconnue, Quoi qu'il en soit, la chaleur de formation à partir de cet ordre de dilution est à peu près constante, comme celle des sels stables, tels que le sulfate ou le nitrate de potasse.

12. *Formation du monosulfure par l'alcali et l'hydrogène sulfuré gazeux.* — Nous avons vu plus haut que la réaction

$$2(\mathrm{NaO,HO})\ \text{diss.} + 2\,\mathrm{HS}\ \text{gaz} = 2\,\mathrm{NaS}\ \text{diss.}$$

dégage, pour une certaine concentration,

$$Q' = 12^{\mathrm{Cal}},3 + 2(\delta - \Delta).$$

La variation de cette quantité de chaleur sera connue si nous calculons la valeur de Q' à diverses dilutions.

Remarquons que l'eau mise en liberté dans la réaction augmente de H^2O^2 la dilution du monosulfure.

Sulfure de sodium à 17°.

DILUTION de Na HO.	DILUTION de Na S.	δ.	Δ.	$\delta-\Delta$.	$2(\delta-\Delta)$.	Q'.
		Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
9 H^2O^2..	10 H^2O^2..	−0,18	−0,78	+0,60	+1,20	+13,5
10.......	11.......	−0,26	−0,68	+0,42	+0,84	+13,14
15.......	16.......	−0,32	−0,52	+0,20	+0,40	+12,7
20.......	21.......	−0,32	−0,42	+0,10	+0,20	+12,5
30.......	31.......	−0,25	−0,30	+0,05	+0,10	+12,4
41.......	42.......	−0,19	−0,23	+0,04	+0,08	+12,38
100.......	101.......	−0,08	−0,08	+0,00	+0,00	+12,3
200.......	201.......	−0,00	−0,00	+0,00	+0,00	+12,3

Sulfure de potassium à 17°.

DILUTION de KO, HO.	DILUTION de KS.	δ.	Δ.	$\delta - \Delta$.	$2(\delta - \Delta)$.	Q'.
		Cal	Cal	Cal	Cal	Cal
4 H^2O^2	5 H^2O^2	+1,9	+0,32	+1,58	+3,16	+15,46
5.......	6.......	+1,5	+0,20	+1,30	+2,60	+14,90
7,5.....	8,5.....	+0,6	−0,11	+0,71	+1,42	+13,72
10.......	11.......	+0,32	−0,22	+0,54	+1,08	+13,38
15.......	16.......	+0,13	−0,23	+0,36	+0,72	+13,02
20.......	21.......	+0,03	−0,19	+0,22	+0,44	+12,74
60.......	61.......	+0,00	−0,05	+0,05	+0,10	+12,40
100.......	101.......	+0,00	−0,03	+0,03	+0,06	+12,36
200.......	201.......	+0,00	−0,00	+0,00	+0,00	+12,3

Les résultats qui précèdent montrent que la quantité de chaleur dégagée dans la formation du monosulfure à partir de l'alcali et du gaz sulfhydrique varie beaucoup selon la concentration de la liqueur. Cette variation atteint le quart de la valeur totale pour le sulfure de potassium. La cause en est ici très complexe, le monosulfure étant, comme nous l'avons montré, décomposé progressivement par l'eau et n'existant plus dans les dissolutions très étendues.

CHAPITRE V.

POLYSULFURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM.

1. On admet généralement que le potassium et le sodium forment une série de polysulfures, tels que

$$KS^2,\ KS^3,\ KS^4,\ KS^5.$$

Berzélius y joint des termes intermédiaires, tels que K^2S^7. Schœne, qui a repris il y a quelques années l'étude de ces composés [1], a trouvé que la composition des corps

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI.

anhydres varie avec la température de production. C'est ce que j'ai observé moi-même. Il semble qu'à une température déterminée les produits obtenus ont une composition constante. Il existe, au contraire, des polysulfures hydratés bien définis; Schœne a signalé

$$KS^4, 2HO,$$
$$NaS^4, 6HO.$$

Le premier donne des cristaux très beaux, qui peuvent fournir des solutions très pures.

Les dissolutions des polysulfures peuvent d'ailleurs être obtenues en dissolvant du soufre dans une liqueur concentrée de sulfure.

J'ai spécialement étudié les cristaux de tétrasulfure de potassium et leurs dissolutions. Quant à celui de sodium, je n'ai pu l'obtenir assez pur pour en faire l'étude thermique; j'ai dû me borner à étudier ses dissolutions.

2. *Méthode suivie.* — Quand on attaque par l'acide chlorhydrique étendu une solution de polysulfure alcalin, il peut se former une certaine quantité de persulfure d'hydrogène; cette formation absorbe de la chaleur, comme on le verra plus loin. Ce corps ne se forme pas, il est vrai, si l'on prend soin de verser l'acide dans la liqueur alcaline; mais on manque de moyens de contrôle, et la méthode ne présente pas des garanties suffisantes de certitude.

J'ai détruit les polysulfures de potassium et de sodium, ainsi que ceux d'ammonium, par l'acide chlorhydrique en excès, en présence d'un excès d'iode. Dans ces conditions, il ne se forme pas de persulfure d'hydrogène. En effet, si l'on dose à l'aide d'hyposulfite de soude la quantité d'iode disparue, on trouve qu'elle correspond bien exactement au poids d'acide sulfhydrique dégagé par le sulfure, ce qui démontre l'absence du persulfure d'hydrogène.

Les cristaux de tétrasulfure de potassium $KS^4, 2HO$, qui

peuvent être obtenus très purs, se prêtent fort bien à cette vérification.

Je me suis servi dans ces expériences d'iode dissous dans l'iodure de potassium ; les solutions employées contenaient par litre jusqu'à 42^{gr} d'iode et un poids à peu près double du sel. J'ai mesuré la chaleur spécifique de ces liqueurs, et je me suis assuré d'ailleurs que leur dilution ne produit aucun phénomène thermique appréciable.

Le sulfure dissous étant placé dans le calorimètre, on y verse le mélange d'acide chlorhydrique étendu et d'iode, fait à l'avance dans une fiole. Le soufre qui se dépose dans ces conditions est pulvérulent, rougeâtre, quelquefois mou et élastique ; il est partiellement soluble dans le sulfure de carbone.

3. Un certain nombre d'expériences ont été faites par une méthode différente, basée sur la réaction des sels d'alumine avec les polysulfures. Si l'on traite le sulfate neutre par une certaine dose de polysulfure, l'alumine se précipite avec du soufre :

$$Al^2O^3, 3SO^3 + 3KS^4 = Al^2O^3, 3HO + 3(KO, SO^3) + 3HS + 9S.$$

Si l'on emploie un grand excès de sulfate d'alumine, l'alumine ne se précipite pas ; il se forme des sels basiques ; le soufre seul se dépose.

Comme il est difficile d'avoir une solution de polysulfures bien connue à l'avance, étant donnée la grande altérabilité de ces composés, il est clair que l'on ne pourra guère employer à chaque fois la dose théorique de sulfate d'alumine ; d'autre part, la chaleur dégagée varie beaucoup avec la proportion du sel ; par exemple,

$3KS^4$ diss. + $Al^2O^3, 3SO^3$ diss. dégage..... $3^{Cal},17 \times 3$,

tandis que

KS^4 diss. + $2(Al^2O^3, 3SO^3)$ diss........ .. $+ 9^{Cal},8$,

c'est-à-dire trois fois plus de chaleur, pour un même poids de polysulfure.

D'ailleurs, la chaleur de formation des composés d'alumine obtenus est mal connue et difficile à évaluer.

J'ai tourné la difficulté en opérant sur un grand excès de sulfate d'alumine d'abord avec le sulfure, ensuite avec l'alcali : les sels formés dans ces conditions étant identiques, on déduit facilement de la comparaison des résultats la chaleur de formation du polysulfure.

I. — Polysulfures de potassium.

4. *Polysulfures anhydres.* — J'ai préparé un polysulfure anhydre par l'action des vapeurs de sulfure de carbone sur le sulfate de potasse chauffé au rouge.

Le sel très pur est placé dans une nacelle au centre d'un tube de porcelaine, dont on maintient la température au rouge pendant qu'on fait arriver les vapeurs. Quand il ne se dégage plus de gaz non condensable, on laisse refroidir. On trouve dans la nacelle une matière fondue, translucide, d'un beau rouge, extrêmement hygrométrique ; elle s'oxyde très rapidement au contact de l'air, en se recouvrant d'une couche opaque jaune verdâtre, composée de soufre et d'hyposulfite.

On a dosé le métal à l'état de chlorure.

Le soufre mis en liberté par l'acide chlorhydrique a été recueilli et pesé sur un filtre taré, après dessiccation à 100°. L'acide sulfhydrique dégagé a été évalué par l'emploi d'une liqueur titrée d'iode.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour KS^3.	Calculé pour K^2S^7.
K	41,9	44,8	41,0
S (de HS)	18,3	18,4	16,8
S excédant	39,2	36,8	42,1
	99,4	100,0	99,9

La substance n'est pas parfaitement homogène; elle contient une petite quantité de silice, provenant de l'attaque de la nacelle. Sa composition est intermédiaire entre KS^3 et K^2S^7 et semble s'écarter peu de $KS + 2,2S$. Par la même méthode, Berzélius a obtenu KS^8, Schœne a trouvé K^2S^7.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau; $3^{gr},7$ et $2^{gr},0$, dissous dans 500^{cc} d'eau, ont donné pour $1^{éq}$ dissous dans $600 H^2O^2$ au moins, à la température de 10°,

$$+ 1^{Cal},47,$$
$$+ 1^{Cal},33;$$

moyenne, $+ 1^{Cal},4$.

La dissolution, traitée par le mélange d'acide chlorhydrique et d'iode, a donné pour $1^{éq}$, à 10°,

$$+ 16^{Cal},0,$$

valeur qui paraît un peu faible.

5. On peut obtenir un polysulfure anhydre en déshydratant, dans un courant d'hydrogène sec, le sulfure $KS^4, \frac{1}{2}HO$, obtenu en faisant effleurir dans le vide sec les cristaux $KS^4, 2HO$. La matière contenue dans une nacelle est chauffée doucement au-dessous du rouge sombre; elle brunit, fond, perd de l'eau et en même temps un peu d'acide sulfhydrique. Après refroidissement, il reste une masse translucide rouge hyacinthe, qui se détache aisément de la nacelle; elle est très altérable.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour KS^4.
K	37,7	37,86
S (de HS)	15,6	15,53
S excédant	44,3	46,6
	97,6	99,99

Le corps obtenu est voisin de KS^4, mais il contient une

certaine quantité de sulfate qui aura pour effet de diminuer un peu sa chaleur de dissolution; ce sulfate paraît provenir de l'action de la chaleur sur l'hyposulfite, qui existe toujours en petite quantité à la surface du polysulfure employé.

$4^{gr},963$ et $2^{gr},45$ de ce composé, dissous dans 100 parties d'eau, à $15°,7$, dégagent pour $1^{éq}$,

$$+ 0^{Cal},6.$$

La dissolution traitée par le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique a donné par équivalent

$$+ 16^{Cal},0.$$

6. *Polysulfures hydratés.* — Dans une solution concentrée de monosulfure de potassium, on ajoute $3^{éq}$ de soufre pulvérisé; on chauffe dans un courant d'hydrogène. Le soufre étant entièrement dissous, la liqueur rouge obtenue est abandonnée dans le vide, en présence d'acide sulfurique ou de chlorure de calcium sec. Au bout de quelques jours, elle se remplit de cristaux rouge zircon, très brillants et parfois très volumineux. Schœne, qui les a décrits, leur a donné la formule $KS^4, 2HO$. Ce sont des prismes courts, paraissant clinorhombiques, qui présentent de nombreuses macles et se distinguent par de grandes faces triangulaires.

On peut les obtenir également en traitant par l'alcool absolu l'eau mère obtenue dans le vide.

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
K..............	32,0	32,25
S (de HS)........	12,6	13,22
S excédant	38,2	39,66
Eau (par différence)	17,2	14,87
	100,0	100,00

J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce composé ;

$12^{gr},990$ à $2^{gr},913$, dissous dans 500^{cc} d'eau, ont donné pour $1^{éq}$ de sulfure dissous dans $250\,H^2O^2$ au moins, à la température de 12°,

Cal	Cal	Cal	Cal
— 3,74,	— 3,93,	— 3,5,	— 3,84,
— 3,66,	— 3,6,	— 3,74,	— 3,71,
— 3,77,	— 3,78,	— 3,81,	— 3,67;

moyenne, — $3^{Cal},75$.

Les cristaux que nous venons de décrire, mis dans le vide sur l'acide sulfurique, s'effleurissent rapidement en conservant leur forme et donnent une substance jaune vif qui correspond à la formule $KS^4, \frac{1}{2}HO$.

Voici les nombres fournis par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $\frac{1}{2}$ HO.
K...........	35,9	36,2
S (de HS)....	14,0	14,8
S excéd......	44,7	44,6

Ce sulfure, étant dissous dans l'eau, a dégagé par équivalent

— $1^{Cal},17$,
— $1^{Cal},07$,

ce qui donne une moyenne de — $1^{Cal},12$, à la température de 11°,3.

7. La dissolution de KS^4 obtenue avec les cristaux a été traitée par le mélange d'acide chlorhydrique et d'iode, comme il a été dit plus haut. La quantité d'iode disparue pendant la réaction fournissait une vérification.

Trois expériences ont donné, pour $1^{éq}$ de tétrasulfure dissous,

Cal
+ 15,9,
+ 15,8,
+ 15,8;

moyenne, + $15^{Cal},83$ à la température de 12°,5.

On obtient des résultats identiques en dissolvant directement les cristaux dans le mélange acide. On a trouvé ainsi, pour $1^{éq}$ de sulfure,

$$+12^{Cal},0,$$
$$+12^{Cal},2,$$

moyenne, $+12^{Cal},1$, à la température de $12^{\circ},5$. Si l'on retranche de ce nombre la chaleur de dissolution des cristaux, prise avec son signe, on aura la chaleur relative au sulfure dissous; on trouve ainsi

$$+15^{Cal},85,$$

résultat identique à celui trouvé précédemment. Nous adopterons ce nombre.

J'ai fait une deuxième série d'expériences avec le sulfate d'alumine; j'ai opéré en présence d'un grand excès de ce corps, soit plus de $2^{éq}$ pour $1^{éq}$ de sulfure.

La dissolution employée contenait par litre un demi-équivalent de sulfate neutre $Al^2O^3, 3SO^3$.

Trois expériences ont donné, pour $1^{éq}$ de tétrasulfure dissous,

$$\overset{Cal}{+9,6},$$
$$+10,06,$$
$$+9,7;$$

nous prendrons comme moyenne $+9^{Cal},8$, à $12^{\circ},5$.

J'ai opéré comparativement avec de la potasse dissoute ($1^{éq} = 2^{lit}$). $1^{éq}$ de potasse, mis avec plus de $2^{éq}$ de sulfate d'alumine, dégage, à $12^{\circ},5$,

$$+16^{Cal},2.$$

8. *Conséquences thermiques.* — Nous pouvons, de ce qui précède, déduire divers résultats importants.

1° *Chaleur de formation à partir des éléments.* — Considérons d'abord le tétrasulfure dissous; chacune des

deux méthodes employées peut nous conduire à la valeur cherchée.

En partant de la réaction du mélange d'iode et d'acide chlorhydrique, nous arriverons facilement à l'aide des deux cycles suivants :

Système initial... K, S^4 octaéd., H, I sol., Cl.
Système final.... KCl diss., HI diss., 4 S.

Premier cycle.

	Cal
K + Cl = KCl diss. dégage........	+ 100,8
H + I = HI diss.................	+ 13,2
4 S octaéd. = 4 S (nouvel état).....	+ 4α
Somme........	114,0 + 4α.

Deuxième cycle.

	Cal
K + S^4 oct. = KS^4 diss......................	x
I = I diss............................	− 0,13 (1)
H + Cl = HCl diss.........................	+ 39,3
KS^4 diss. + HCl diss. = KCl diss. + HI diss. + 4 S..	+ 15,85
Somme........	x + 55,02

d'où l'on tire

$$x = 114^{Cal},0 - 55^{Cal},02 + 4\alpha$$
$$= 58^{Cal},98 + 4\alpha.$$

α est une quantité très faible, qui, d'après les analogies, ne dépasse pas sans doute quelques centièmes de Calorie; nous pourrons la négliger.

Pour autoriser ce qui précède, nous devons faire observer que le chlorure et l'iodure de potassium, mis en présence d'acide iodhydrique et d'acide chlorhydrique, ne donnent aucun effet thermique sensible.

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 844.

Nous pouvons nous appuyer sur la méthode du sulfate d'alumine ; nous emploierons les deux cycles suivants :

Système initial... K, O, H, 4S octaéd., *sulfate d'alum. en excès.*
Système final... HS diss., 3S amorphe soluble, *sulfates obtenus.*

Premier cycle.

		Cal
K + O = KO diss. dégage	+	82,3
H + S = HS diss.	+	4,6
3 S octaéd. = 3 S amorphe soluble	+	0,12
KO diss. + sulf. d'alum. = sulfates	+	16,2
Somme	+	103,22

Deuxième cycle.

K + S^4 oct. = KS^4 dissous	x
H + O = HO liq	+ 34,5
KS^4 diss. + sulf. d'alum. = HS diss. + S^3 + sulfates..	+ 9,8
Somme	x + 44,3

Nous déduisons

$$x = 103^{Cal},22 - 44^{Cal},3$$
$$= + 58^{Cal},92,$$

résultat conforme à celui que nous a fourni la première méthode. J'adopterai la valeur + $58^{Cal},9$.

Il est facile d'en tirer la chaleur de formation du corps anhydre ; il suffit de retrancher la chaleur de dissolution de ce dernier composé. On a ainsi :

K + S^4 sol. = KS^4 anh. dégage...... + $58^{Cal},3$.

Pour le sulfure anhydre voisin de KS^3, nous aurions :

K + 3,2 S = $KS^{3,2}$ anh. dégage. + $57^{Cal},3$.
K + 3,2 S = $KS^{3,2}$ diss.. ..... + $58^{Cal},8$.

Ces derniers nombres paraissent être un peu trop grands.

2° *Chaleur de formation à partir du monosulfure.* — On l'obtient immédiatement si l'on connaît la chaleur de

formation de ce dernier ; il suffira de retrancher cette valeur du nombre que nous venons d'obtenir pour le polysulfure. Nous savons (Chap. III, §I, 2) que

K + Ssol. = KSanh. dégage....... de $52^{Cal},1$ à $51^{Cal},3$
K + Ssol. = KSdiss. .... $+56^{Cal},3$

(si nous adoptons le premier nombre) ; nous déduisons

KSanh + S^3sol. = KS^4 anh. dégage ...... $+6^{Cal},2$?
KSdiss + S^3sol. = KS^4diss............. $+2^{Cal},6$.

Le soufre dégage de la chaleur en se combinant au monosulfure ; aussi celui-ci tend constamment vers la production de polysulfures, et nous avons vu qu'il était à peu près impossible de l'avoir exempt de tout excès de soufre.

3° *Chaleurs d'hydratation.* — Nous avons examiné deux hydrates du tétrasulfure ; nous déduisons immédiatement de leurs chaleurs de dissolution :

	EAU liquide.	EAU SOLIDE.	
			par équivalent d'eau.
	Cal	Cal	Cal
$KS^4 + \frac{1}{2}HO = KS^4, \frac{1}{2}HO$ dégage	+ 1,69	+ 1,33	+ 2,66
$KS^4 + 2HO = KS^4, 2HO$..............	+ 4,32	+ 2,88	+ 1,44
$KS^4, \frac{1}{2}HO + \frac{3}{2}HO = KS^4, 2HO$	+ 2,63	+ 1,55	+ 1,15

On voit que la perte d'énergie est beaucoup plus grande pour le premier degré d'hydratation.

9. 4° *Chaleur de formation à partir du sulfhydrate.* — Nous savons (Chap. III, §II, 4) que la réaction

KSanh. + HSgaz = KS,HSanh. dégage ..... $+9^{Cal},5$?

Nous venons de voir que

KSanh. + S^3sol. = KS^4anh.

dégage :

Soufre solide............. $+ 6^{Cal},2$?
Soufre gazeux............ $+ 10^{Cal},1$?

Nous en déduisons

$$KS,HS \text{anh.} + S^3 = KS^4 \text{anh} + HS \text{gaz}$$

dégage :

Soufre solide....... $6^{Cal},2 - 9^{Cal},5 = - 3^{Cal},3$
Soufre gazeux ...... $10^{Cal},1 - 9^{Cal},5 = + 0^{Cal},6$

Cette dernière valeur est positive. On reconnaît en effet que le tétrasulfure anhydre n'est pas détruit à chaud par l'acide sulfhydrique ; il ne se forme pas de sulfhydrate, à moins qu'on n'élève assez la température pour chasser du soufre et ramener le composé à un degré inférieur de sulfuration tel que la réaction du gaz sur le polysulfure devienne exothermique. Il y aura alors formation partielle du sulfhydrate.

L'étude des dissolutions présente plus d'intérêt. Quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution étendue de tétrasulfure de potassium, il se forme du sulfhydrate, et le soufre se précipite; dans les liqueurs diluées, la précipitation est à peu près totale.

Par exemple, $KS^4 + 312H^2O^2$ a déposé $\frac{97}{100}$ du soufre excédant $1^{éq}$; la liqueur n'en retient plus que $\frac{9}{100}$ d'équivalent.

Si l'on opère avec des liqueurs très-concentrées, l'hydrogène sulfuré ne précipite plus de soufre ; au contraire, une solution de sulfhydrate mise en présence de soufre solide le dissout, même à froid, avec un vif dégagement d'acide sulfhydrique.

En opérant avec des solutions de concentration moyenne, le courant de gaz précipite une certaine dose de soufre ; il en reste dans le liquide une proportion bien définie, qui, à une température fixe, est constante pour une concentration déterminée.

Ainsi, à 16°, $KS^4 + 6,7 H^2O^2$ dépose $\frac{1}{11}$ du soufre excédant; la liqueur obtenue retient sensiblement $2^{éq},7$ de soufre, précipitable par l'acide chlorhydrique.

On sait que la réaction

KS diss. + HS diss. = KS, HS diss. dégage.... $+ 3^{Cal},9$;

par suite,

KS^4 diss. + HS diss. = KS, HS diss. + S^3

doit dégager $3^{Cal},9 - 2^{Cal},6$, ou $1^{Cal},3$, l'action étant supposée totale.

L'expérience vérifie cette conclusion. En traitant par un excès d'acide sulfhydrique dissous une solution voisine de $KS^4 + 400 H^2O^2$, j'ai observé un dégagement de chaleur de $+ 1^{Cal},4$, la précipitation du soufre étant à peu près complète, ainsi que je l'ai dit plus haut.

Pour expliquer ce qui se passe dans les liqueurs concentrées de polysulfure, on peut admettre que ces solutions contiennent des hydrates, partiellement décomposés et progressivement détruits par des quantités croissantes d'eau. Nous avons décrit deux hydrates $KS^4, \frac{1}{2}HO$; $KS^4, 2HO$; Schœne a obtenu $KS^4, 8HO$.

La réaction

$KS^4, 2HO$ solide + HS diss.

donnerait lieu à une absorption de chaleur. Si l'hydrate existait donc non décomposé dans la liqueur, la réaction n'aura pas lieu; si la quantité d'eau augmente, l'hydrate sera détruit partiellement. La réaction finira par devenir possible; elle sera limitée pour une concentration définie; enfin elle deviendra à peu près totale pour une dilution suffisamment grande.

Les phénomènes se passeront en sens inverse si l'on met en présence du soufre et du sulfhydrate de sulfure. En réalité, le problème est plus complexe, le sulfhydrate et

sans doute le sulfure étant eux-mêmes détruits progressivement par l'eau.

II. — Polysulfures de sodium.

10. *Polysulfures anhydres*. — On retrouve dans la préparation des polysulfures anhydres de sodium les mêmes difficultés que pour ceux de potassium; la composition des produits que l'on obtient est variable et dépend de la température atteinte pendant la préparation.

J'ai tenté de les obtenir en faisant agir les vapeurs de sulfure de carbone sur du sulfate de soude anhydre, chauffé au rouge. Quand on opère à basse température, au rouge sombre et même au rouge cerise, l'action est à peu près nulle. Il faut chauffer au rouge vif; mais alors la substance perd la plus grande partie du soufre; il reste du monosulfure anhydre, retenant une certaine quantité de soufre et souillé par une proportion notable de silice, due à l'attaque des nacelles. Dans une expérience, la composition du produit était voisine de $NaS^{\frac{3}{2}}$; en se dissolvant dans l'eau, il dégageait, par équivalent, $+5^{Cal},5$.

On arrive à de meilleurs résultats en chauffant dans une atmosphère d'hydrogène sec du monosulfure avec un excès de soufre. Dans une nacelle, on dispose le mélange de soufre pulvérisé et de sulfure de sodium effleuri $NaS, 4,5 HO$. On chauffe doucement: la masse fond, brunit, en dégageant de l'eau en même temps qu'un peu d'acide sulfhydrique. On chauffe un peu plus fort pour volatiliser le soufre en excès, séparé dans la matière fondue sous forme de gouttes plus légères. Après refroidissement, on trouve une substance rouge, translucide, cassante, qui se sépare facilement des fragments de la nacelle. Elle fixe très rapidement l'humidité et l'oxygène de l'air, en se couvrant d'un enduit jaunâtre de soufre et d'hyposulfite.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour NaS^4.
Na..............	25,6	26,4
S(de HS).........	16,9	18,3
S excédant	55,3	55,1
	97,8	99,8

C'est donc un sulfure, très voisin de NaS^4, mais contenant un léger excès de soufre.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution. Deux expériences ont donné pour $1^{éq}$ dissous dans $600 H^2O^2$, à $16°,5$:

$$+ 4^{Cal},9.$$

La dissolution, traitée par le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique, a donné pour $1^{éq}$, à la température de $16°,5$

$$+ 16^{Cal},0.$$

11. *Polysulfures dissous.* — Schœne a signalé un tétrasulfure hydraté $NaS^4, 6HO$, qu'il prépare en traitant par l'alcool absolu la liqueur sirupeuse obtenue en concentrant dans le vide sec une solution de polysulfure. J'ai obtenu ainsi des cristaux aciculaires, très déliquescents, si difficiles à obtenir purs, que je n'ai pu en faire l'étude thermique. J'ai dû me borner à étudier les dissolutions.

Quand on met un excès de soufre pulvérisé dans une solution concentrée de monosulfure de sodium, le soufre se dissout très lentement ; si l'on chauffe, la dissolution se fait avec facilité. On a soin d'opérer dans un courant d'hydrogène, pour éviter le contact oxydant de l'air.

Une liqueur $NaS + 18HO$, ainsi chauffée avec un excès de soufre, a dissous $3^{éq},6$; la composition du produit est $NaS + 3,6S + 18HO$. Je n'ai jamais pu dissoudre une plus grande quantité de soufre et atteindre le pentasulfure, que l'on est habitué à considérer comme le terme dernier et bien défini des polysulfures.

En ajoutant à cette liqueur des doses convenables de monosulfure et d'eau, on peut obtenir des dissolutions étendues, contenant successivement NaS^2, NaS^3, NaS^4: ce sont des liquides d'un beau rouge, dont l'extrême oxydabilité rend l'étude très délicate.

12. Si l'on mêle dans le calorimètre deux liqueurs étendues de monosulfure et de tétrasulfure, telles par exemple que 2^{lit} renferment $1^{éq}$, on ne constate aucun phénomène thermique sensible, quelles que soient les proportions choisies.

Par exemple,

$$2NaS^4 \text{ dilué} + NaS \text{ dilué},$$
$$NaS^4 \text{ dilué} + 2NaS \text{ dilué}$$

ne dégagent pas de chaleur. Il en est de même si l'on ajoute au monosulfure une liqueur plus riche en soufre, telle que $(NaS^4 + 0,6S)$ dilué.

Nous devons en conclure que, dans les liqueurs étendues, les équivalents successifs de soufre sont sensiblement dissous avec la même qnantité de chaleur : chaque polysulfure étendu pourrait donc être considéré comme un mélange de monosulfure avec un polysulfure supérieur, qui existerait dans la solution en proportion variable.

Nous verrons que l'étude thermique directe vérifie ce résultat.

13. Les dissolutions ont été traitées par le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique; la quantité d'iode disparu pendant l'essai donnait une vérification de chaque expérience.

NaS^2 dissous a donné par équivalent, à la température de 12°,

$$\begin{array}{l} \quad\ ^{Cal} \\ +18,0, \\ +17,9, \\ +17,9, \\ +18,0; \end{array}$$

moyenne : $+ 17^{Cal},95$.

NaS^3 dilué a dégagé par équivalent, à la même température,

$$+17^{Cal},0,$$
$$+17^{Cal},0;$$

moyenne, $+17^{Cal},0$.

Pour NaS^4 dissous, trois expériences ont donné, à 12°,

$$\begin{array}{l} \quad\text{Cal} \\ +16,1, \\ +16,2, \\ +15,8 \end{array}$$

(ce dernier sans doute un peu faible); nous adopterons la moyenne $+16^{Cal},1$.

Une expérience faite avec $NaS^4 + 0,6S$ étendu a donné, pour 1^{eq}, $+15^{Cal},9$.

Dans ces mêmes conditions, le monosulfure dissous a dégagé $+18^{Cal},8$.

Une autre série d'expériences a été faite en faisant agir sur le polysulfure étendu un grand excès de sulfate d'alumine; j'ai obtenu de la sorte, à la température de 13°, par équivalent de sulfure :

		Cal	
Pour NaS^2 dissous	......	$+11,95$	(1)
» NaS^3 »	......	$+11,0$	
» NaS^4 »	......	$+9,9$	

Dans les mêmes conditions, j'ai opéré sur la soude étendue ($1^{éq} = 2^{lit}$) et sur le monosulfure dissous; j'ai trouvé :

Pour NaO dissous	.....	$+16^{Cal},4,$
» NaS »	.....	$+12^{Cal},3.$

14. *Conséquences thermiques.* — Nous pouvons tirer de ce qui précède diverses conclusions importantes.

1° *Chaleur de formation à partir des éléments.* — Nous arriverons par une marche tout à fait semblable à celle qui

(1) Moyenne de deux expériences.

a été suivie pour les polysulfures de potassium (même Chapitre, 8).

La méthode basée sur l'emploi de l'iode et de l'acide chlorhydrique, et celle du sulfate d'alumine conduisent à des résultats voisins.

	Première méthode.	Seconde méthode.
	Cal	Cal
Na + S^4 sol. = NaS^4 dissous dégage...	+ 54,13	+ 54,3
Na + S^3 sol. = NaS^3 dissous » ...	+ 53,23	+ 53,18
Na + S^2 sol. = NaS^2 dissous » ...	+ 52,28	+ 52,19

Dans les valeurs fournies par la première méthode, nous négligeons la quantité α, qui est très faible, le soufre déposé étant en partie à l'état amorphe insoluble, qui est formé à partir du soufre octaédrique sans phénomène thermique.

Les deux méthodes ont donné, pour le monosulfure :

Na + S sol. = NaS dissous dégage.. + $51^{Cal},43$ + $51^{Cal},8$;

la valeur admise est + $51^{Cal},6$, c'est-à-dire la moyenne de ces deux nombres.

Nous adopterons :

	Cal
Na + S^4 sol. = NaS^4 diss...........	+ 54,1,
Na + S^3 sol. = NaS^3 diss...........	+ 53,2,
Na + S^2 sol. = NaS^2 diss...........	+ 52,3;

Nous déduirons facilement la chaleur de formation du sulfure anhydre NaS^4 ; il suffit de retrancher sa chaleur de dissolution du nombre correspondant au tétrasulfure dissous:

Na + S^4 sol. = NaS^4 anhydre dégage... + $49^{Cal},2$.

2° *Chaleur de formation à partir du monosulfure.* — Nous connaissons (Chap. II, § I, 7) la chaleur de formation du monosulfure anhydre ou dissous :

Na + S = NaS anhydre dégage .... + $44^{Cal},1$,
Na + S = NaS diss. » .... + $51^{Cal},6$.

Nous en déduisons ;

$$NaS \text{ anhydre} + S^3 \text{ sol.} = NaS^4 \text{ anhydre dégage} \ldots \quad + 5^{Cal},1 ;$$

si le soufre était gazeux, il faudrait ajouter $3 \times 1^{Cal},3$ ou $3^{Cal},9$; on aurait $+ 9^{Cal},0$.

Ces quantités de chaleur sont du même ordre que pour le potassium.

Nous aurons de même :

			Cal
NaS diss. + S sol. = NaS^2 diss. dégage	....		$+0,7$
NaS diss. + S^2 sol. = NaS^3 diss.	»	....	$+1,6$
NaS diss. + S^3 sol. = NaS^4 diss.	»	....	$+2,5$

On voit que les équivalents successifs de soufre se dissolvent avec des quantités de chaleur sensiblement identiques et égales à $+ 0^{Cal},8$ pour $1^{éq}$. Nous avons démontré cette identité par des expériences directes décrites précédemment.

La chaleur dégagée par la formation du tétrasulfure dissous est sensiblement égale à celle que nous avons trouvée pour le tétrasulfure de potassium : $+ 2^{Cal},6$.

L'effet thermique est un peu plus grand dans les liqueurs concentrées, la dilution absorbant plus de chaleur que celle du sulfure pour une même concentration de la solution.

15. 3° *Formation à partir du sulfhydrate.* — Nous verrions aisément que la réaction

$$NaS,HS \text{ anhydre} + 4S = NaS^4 \text{ anhydre} + HS$$

dégage :

Pour S solide	$-4^{Cal},2$
» S gazeux	$-0^{Cal},3$

La réaction absorberait de la chaleur.

De même dans les liqueurs étendues, la réaction

$$NaS^4 \text{ dissous} + HS \text{ diss.} = NaS,HS \text{ dissous} + S^3 \text{ sol.}$$

dégagerait $+ 1^{Cal},4$.

On vérifie en effet que dans les dissolutions très diluées le soufre est précipité presque en totalité par l'addition d'hydrogène sulfuré en excès.

Dans les liquides concentrés, le phénomène se complique ; tout se passe comme pour le polysulfure de potassium : une partie du soufre se précipite ; le liquide en retient une proportion définie qui ne dépend nullement de la composition primitive du polysulfure, mais uniquement de sa concentration.

J'ai déterminé cette proportion, à des températures voisines de 17°, pour plusieurs dilutions :

$NaS^4 + 11,6 H^2O^2$.	Soufre déposé.....	0,35	ou $1^{éq}$ S
	Soufre resté..... ..	0,65	ou 2 [1]
$NaS^4 + 25 H^2O^2$...	Soufre déposé.....	0,60	
	Soufre resté.......	0,40	ou 1,2 S
$NaS^4 + 38,4 H^2O^2$.	Soufre déposé.....	0,66	
	Soufre resté.......	0,34	ou $1^{éq}$ S
$NaS^4 + 110 H^2O^2$..	Soufre déposé.....	0,82	
	Soufre resté.......	0,18	ou 0,53 S
$NaS^4 + 330 H^2O^2$..	Soufre déposé.....	0,86	
	Soufre resté...... .	0,14	ou 0,42 S
$NaS^3 + 14,7 H^2O^2$.	Soufre déposé.....	0,095	
	Soufre resté.......	0,905	ou 1,81 S
$NaS^2 + 17,8 H^2O^2$.	Soufre déposé.....	0,0	
	Soufre resté.......	tout.	

L'examen de ce Tableau montre que la proportion de soufre qui reste dissoute est indépendante de la composition initiale de la liqueur ; elle est la même, que l'on parte du trisulfure, du bisulfure ou du tétrasulfure, en présence d'une même quantité d'eau. Elle peut être représentée par les ordonnées d'une courbe hyperbolique régulière.

---

(1) La liqueur finale retient $2^{éq}$ de soufre précipitables par l'acide chlorhydrique.

Pour $330 H^2O^2$, la quantité de soufre est beaucoup plus grande qu'avec le polysulfure de potassium, pour lequel elle est presque nulle. Nous avons vu plus haut de quelle façon peuvent s'expliquer ces équilibres.

CHAPITRE VI.

POLYSULFURES D'AMMONIUM.

On connaît trois polysulfures d'ammonium bien définis et cristallisés; ils furent découverts en 1841 par Fritzsche, qui les a décrits avec soin et leur a donné les formules

$$AzH^4S^4,\ AzH^4S^5,\ AzH^4S^7\ (^1).$$

Je les ai préparés d'après ses indications.

1. *Pentasulfure* AzH^4S^5. — C'est celui qu'on obtient le plus aisément. Dans du sulfhydrate d'ammoniaque du commerce, on fait arriver du gaz ammoniac; on ajoute du soufre par petites fractions, jusqu'à ce que la liqueur, qui s'échauffe beaucoup, cesse de le dissoudre. On remplace alors le gaz ammoniac par de l'hydrogène sulfuré bien purgé d'air : bientôt apparaissent des cristaux rougeâtres, qui remplissent le ballon. On arrête le dégagement : le liquide se prend en masse par le refroidissement. On redissout au bain-marie à 50°, on laisse refroidir très lentement et l'on décante.

Les cristaux obtenus sont des lames obliques, orangées, translucides, qui atteignent jusqu'à $0^m,02$ de long. Dès qu'ils se trouvent au contact de l'air, ils exhalent beaucoup de sulfure d'ammonium, en devenant opaques. Au bout de peu de temps, il ne reste qu'un résidu jaune de soufre, contenant un peu d'hyposulfite d'ammoniaque. Il faut les essuyer rapidement dans du papier et les enfermer en tubes scellés.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XXIV, p. 460, et t. XXXII, p. 313.

Ils se dissolvent dans l'eau en laissant un dépôt de soufre, supérieur à $1^{éq}$ dans les liqueurs très étendues, mais qui peut n'être que de quelques centièmes quand la quantité d'eau est petite. Le soufre déposé est entièrement soluble dans le sulfure de carbone.

Ces solutions sont très oxydables ; elles donnent de l'hyposulfite et du soufre, qui se dépose en cristaux octaédriques assez nets si l'oxydation se fait lentement.

Pour analyser ce corps, on attaque par l'acide chlorhydrique ; on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré. Le soufre déposé est recueilli et pesé ; le liquide filtré est évaporé, et l'on pèse le chlorhydrate d'ammoniaque obtenu.

L'acide sulfhydrique peut être dosé par l'iode.

	Trouvé.	Calculé.
HS	16,5	17,35
S excédant	63,0	65,30
AzH^3	17,0	17,35
	96,5	100,00

Les différences tiennent à la difficulté d'empêcher le corps de se détruire à sa surface ou de conserver un peu d'eau mère interposée.

2. *Tétrasulfure* AzH^4S^4. — Pour le préparer, on fait arriver du gaz ammoniac à refus, dans l'eau mère qui a donné le pentasulfure ; puis on sature avec de l'hydrogène sulfuré. La liqueur, qui s'est échauffée beaucoup, donne par refroidissement des cristaux jaune citron, habituellement mélangés de cristaux orangés de pentasulfure. J'abandonne pendant plusieurs jours le vase fermé : peu à peu on voit les aiguilles orangées se dissoudre, tandis que les cristaux jaunes deviennent de plus en plus volumineux. Finalement il ne reste plus que des groupes radiés de prismes obliques jaune citron, parfaitement translucides et de dimensions assez considérables.

Ces cristaux se ternissent et deviennent opaques, en

dégageant du sulfure d'ammonium, dès qu'ils ont le contact de l'air. Il faut les sécher sur du papier et les enfermer en vases clos.

Ce corps est soluble dans l'eau, en donnant une solution limpide orangée. Les liqueurs concentrées se conservent sans altération en vases fermés; mais les dissolutions très étendues, d'abord absolument limpides, se troublent subitement en déposant du soufre. Ce phénomène ne paraît se produire qu'au delà d'une dilution de 150 H^2O^2 : la quantité de soufre déposée varie avec la concentration de la liqueur et croît quand on augmente la proportion de dissolvant; mais, comme l'a fait observer Fritzsche, elle n'atteint jamais $1^{éq}$.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
HS..............	20,2	20,73
S excédant........	59,1	58,54
AzH^3.............	20,7	20,73
	100,0	100,00

3. *Persulfure d'ammonium.* — On peut l'obtenir, comme Fritzsche, en abandonnant sous une cloche l'eau mère chaude de la préparation du pentasulfure : il se dégage du sulfure d'ammonium, les parois de la cloche se revêtent de cristaux de sulfhydrate, et la liqueur dépose des cristaux rouge rubis, toujours mélangés de pentasulfure.

On en obtient aussi en dissolvant à chaud du soufre dans cette eau mère : le liquide, refroidi, contient des cristaux rubis en même temps que de longues aiguilles de AzH^4S^5. On peut se borner à laisser du soufre au contact de la même eau mère : au bout de quelques jours, le soufre a disparu et se trouve remplacé par des cristaux rouges très petits.

Ces cristaux sont moins altérables à l'air que les précédents. Ils se dissolvent très lentement dans l'eau, en don-

nant un dépôt de soufre; l'acide chlorhydrique ne les détruit guère plus vite, à cause de la couche de soufre qui protège les parties non attaquées.

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé pour AzH^4S^7.	Calculé pour AzH^4S^8.
HS.........	11,3	13,08	11,6
S excédant...	76,5	73,84	76,7
AzH^3........	11,0	13,08	11,6
	98,8	100,00	99,9

La composition me paraît être AzH^4S^8; Fritzsche a indiqué AzH^4S^7. La difficulté d'obtenir ce corps pur et débarrassé soit d'un excès de soufre, soit de pentasulfure, rend cette détermination assez incertaine. J'adopterai AzH^4S^8.

4. *Étude thermique.* — J'ai détruit ces polysulfures par l'acide chlorhydrique étendu en présence d'un excès d'iode; cette méthode a été décrite et discutée précédemment (Chapitre V, 2).

Un dosage pratiqué après chaque essai indique la quantité d'iode disparue, et sert de contrôle : on reconnaît ainsi que cette quantité correspond assez exactement au poids de sulfure employé. (Il n'en serait pas de même pour le persulfure, si l'on adoptait la formule AzH^4S^7.)

Tétrasulfure. — Le poids de sulfure dissous dans 500^{cc} d'eau variant de $14^{gr},97$ à $3^{gr},45$, quatre expériences ont donné, pour $1^{éq}$ dilué dans $150H^2O^2$ au moins :

$$\begin{array}{l} \text{Cal} \\ -4,4, \\ -4,0, \\ -4,06, \\ -3,96; \end{array}$$

moyenne, $-4^{Cal},1$ à la température de $11^o,5$.

Dans les deux premières expériences, la liqueur, d'abord

limpide, s'est troublée subitement en déposant du soufre, sans qu'il se manifeste aucun effet thermique sensible.

La dissolution obtenue, traitée par le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique, a dégagé à 12°, pour $1^{éq}$,

$$+16^{Cal},7,$$
$$+16^{Cal},5;$$

moyenne, $+16^{Cal},6$.

Deux expériences ont été faites en dissolvant les cristaux dans le mélange acide; j'ai obtenu

$$+12^{Cal},16,$$
$$+12^{Cal},4;$$

moyenne, $+12^{Cal},28$.

Si l'on retranche de cette valeur le nombre obtenu pour la chaleur de dissolution, on a $+16^{Cal},4$, quantité voisine de celle trouvée précédemment. J'adopterai les valeurs

$$+16^{Cal},5,$$
$$+12^{Cal},4.$$

Pentasulfure. — J'ai mesuré la chaleur dégagée par l'action de l'eau; $10^{gr},65$ à $3^{gr},12$ de sulfure dissous dans 500^{cc} d'eau ont donné pour $1^{éq}$, à la température de 13°,

$$-4^{Cal},12,$$
$$-4,34,$$
$$-4,06;$$

moyenne, $-4^{Cal},2$.

Les cristaux, dissous dans le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique, ont dégagé par équivalent, à la température de 12°,

$$+12^{Cal},0,$$
$$+12^{Cal},07;$$

moyenne, $+12^{Cal},04$.

La liqueur obtenue par l'action de l'eau, traitée par le mélange acide, a donné $+16^{Cal},4$.

Si l'on ajoute à ce nombre la chaleur due à l'action de l'eau, prise avec son signe, on a, pour l'effet total des cristaux sur le mélange, $+12^{Cal},2$.

On a trouvé plus haut $+12^{Cal},04$. J'adopterai $+12^{Cal},1$.

Persulfure. — L'action de l'eau sur les cristaux a donné pour $1^{éq}$, à la température de 11° :

$$-4^{Cal},3.$$

Les cristaux dissous dans le mélange d'iode et d'acide chlorhydrique ont dégagé par équivalent, à 12°,

$$+11^{Cal},9,$$
$$+12^{Cal},1;$$

moyenne, $+12^{Cal},0$.

Ces résultats se rapportent à AzH^4S^8. Si l'on admettait AzH^4S^7, il faudrait, dans chaque essai, remplacer le poids effectif du sulfure par son poids calculé sur l'essai volumétrique; les résultats ainsi obtenus, rapportés à $1^{éq}$ de AzH^4S^7, ne diffèrent pas sensiblement des précédents.

Si nous résumons les moyennes trouvées, nous avons :

	AzH^4S^4.	AzH^4S^5.	AzH^4S^8.
	Cal	Cal	Cal
Action de l'eau..............	$-4,1$	$-4,2$	$-4,3$
Cristaux dans mélange acide...	$+12,3$	$+12,1$	$+12,0$
Mélange acide dans dissol.....	$+16,5$	$+16,4$	$(+16,3)$

Nous voyons que les valeurs correspondantes sont extrêmement voisines pour les trois sulfures; les différences de cet ordre ne peuvent être appréciées avec une grande exactitude, quand il s'agit de composés aussi altérables que les polysulfures d'ammonium et que l'on opère par une méthode un peu complexe.

Mais il paraît résulter des propriétés de ces corps que l'action d'une grande quantité d'eau a pour effet de les ramener à un état identique, avec dépôt de soufre; on devrait donc trouver le même nombre pour la chaleur

dégagée quand on traite la dissolution par le mélange acide. Les différences, faibles d'ailleurs, doivent provenir d'erreurs d'expérience.

5. *Conséquences thermiques.* — Des nombres trouvés, nous pouvons tirer quelques déductions intéressantes.

1° *Chaleur de formation à partir des éléments.* — J'arriverai facilement à l'aide de deux cycles de réactions, en partant des résultats thermiques récemment donnés par M. Berthelot sur les composés ammoniacaux ([1]).

Système initial.......	I sol. Az, H^4, S^4 octaéd. Cl.
Système final........	AzH^4Cl diss. HI diss. 4S

Premier cycle.

	Cal
Az + H^4 + S^4 octaéd. = AzH^4S^4 anh. dégage...	x
I = I diss..........................	— 0,13
H + Cl = HCl diss........................	+ 39,3
AzH^4S^4 anhydre + I dissous + HCl dissous = AzH^4Cl diss. + HI diss. + S^4	+ 12,3
Somme........	x + 51,47

Deuxième cycle.

	Cal
Az + H^4 + Cl = AzH^4Cl anh................	+ 76,7
AzH^4Cl = AzH^4Cl diss......................	— 3,9
H + I = HI diss.........................	+ 13,2
S^4 octaéd. = S^4 obtenu......................	4α
Somme........	+ 86,0 + 4α

D'où

$$x = 86^{\text{Cal}},0 - 51^{\text{Cal}},47 + 4\alpha$$
$$= 34^{\text{Cal}},53 + 4\alpha.$$

Ainsi que nous l'avons fait observer antérieurement, α est une quantité très petite que nous pouvons négliger.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 784.

Nous avons donc, et de la même manière :

		Cal
$Az + H^4 + S^4$ sol. $= AzH^4S^4$ sol. dégage....		$+ 34,53$
$Az + H^4 + S^5$ sol. $= AzH^4S^5$ sol...........		$+ 34,73$
$Az + H^4 + S^8$ sol. $= AzH^4S^8$ sol...........		$+ 34,83$

Ces nombres se rapportent au soufre solide; pour passer au soufre gazeux, il faudrait ajouter $+ 1^{Cal},3$ pour chaque équivalent de soufre.

La chaleur de formation du tétrasulfure dissous s'obtient en ajoutant à $+ 34^{Cal},53$ sa chaleur de dissolution, $- 4^{Cal},1$:

$Az + H^4 + S^4$ sol. $= AzH^4S^4$ diss. dégage... $+ 30^{Cal},4$

Il est inutile de considérer le pentasulfure et le persulfure dissous, puisqu'ils se détruisent pendant la dissolution.

2° *Chaleur de formation à partir de l'hydrogène sulfuré, du gaz ammoniac et du soufre.* — Nous venons d'établir que

$Az + H^4 + S^4$ sol. $= AzH^4S^4$ anh. dégage... $+ 34^{Cal},5$.

Il est possible d'arriver au même composé par une autre voie :

	Cal
$Az + H^3 = AzH^3$ gaz.................	$+ 12,2$
$H + S = HS$ gaz.....................	$+ 2,3$
$S^3 + HS$ gaz $+ AzH^3$ gaz $= AzH^4S^4$ anh..	x
Somme........	$+ 14^{Cal},5$

Nous en déduisons

$$x = + 20^{Cal},0.$$

Nous avons donc, et de la même façon :

			Cal
AzH^3 gaz	$+ HS$ gaz	$+ S^3$ sol. $= AzH^4S^4$ sol. dégage...	$+20,0$
»	»	$+ S^4$ sol. $= AzH^4S^5$ sol.........	$+20,1$
»	»	$+ S^7$ sol. $= AzH^4S^8$ sol.........	$+20,3$

On sait déjà que :

$$AzH^3 \text{ gaz} + 2HS \text{ gaz} = AzH^4S, HS \text{ sol. dégage} \ldots \quad +23^{Cal},0,$$

quantité de même ordre de grandeur.

La formation des polysulfures d'ammonium au moyen du soufre solide et des deux gaz composés gazeux, est donc une réaction essentiellement exothermique.

L'expérience vérifie que le gaz ammoniac et l'acide sulfhydrique réagissent sur le soufre solide.

Pour éviter la production de sulfhydrate cristallisé, qui se produit toujours quand on mélange les deux gaz, j'ai fait arriver seulement quelques bulles d'hydrogène sulfuré dans le gaz ammoniac sec. Le courant de gaz étant dirigé sur du soufre pulvérisé, on voit celui-ci se colorer fortement en rouge en s'agglomérant et dégageant de la chaleur. La matière obtenue dégage à l'air une forte odeur de monosulfure d'ammonium ; elle se dissout partiellement en un liquide jaune qui contient de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique à équivalents égaux. Rien de semblable ne se produit en présence d'un seul des deux gaz composants. Il se forme donc un polysulfure d'ammonium ; cette formation est incomplète, mais, dans une expérience, l'augmentation de poids atteignait la moitié de la quantité théoriquement nécessaire pour la production du persulfure.

3° *Chaleur de formation à partir du sulfure neutre.* — Le sulfure neutre d'ammonium n'existe pas à l'état solide à la température ordinaire ; nous ne pouvons donc considérer que sa dissolution.

On sait que

$$Az + H^4 + S \text{ sol.} = AzH^4S \text{ diss. dégage} \ldots \quad +28^{Cal},4.$$

Nous en déduisons

$$AzH^4S \text{ diss.} + S^3 \text{ sol.} = AzH^4S^4 \text{ diss.} \ldots \ldots \quad +2^{Cal},0.$$

Cette valeur ne s'éloigne pas beaucoup de celles que nous avons trouvées pour la formation des tétrasulfures dissous de potassium et de sodium à partir du monosulfure dissous; elle est néanmoins un peu plus faible, ce qui s'accorde avec l'histoire thermique comparée des composés alcalins et ammoniacaux.

Rappelons que le sulfure neutre d'ammonium ne paraît pas subsister dans les liqueurs diluées, où l'action de l'eau le dédouble nettement en ammoniaque et sulfhydrate de sulfure, lui-même détruit progressivement en ammoniaque et hydrogène sulfuré dissous quand on accroît la proportion du dissolvant. Cette action destructive de l'eau permet d'expliquer le dépôt de soufre qui se produit quand on dilue les solutions concentrées de polysulfures.

CHAPITRE VIII.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

1. L'étude des polysulfures alcalins m'a conduit à rechercher la chaleur de formation du persulfure d'hydrogène.

Le persulfure a été obtenu, par le procédé ordinaire, en versant une solution de polysulfure de calcium dans un excès d'acide chlorhydrique. On obtient un liquide huileux jaune ou rougeâtre, de consistance variable.

Pour l'analyser, je détruis un certain poids par l'ammoniaque étendue; j'ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique pour précipiter le soufre. L'acide sulfhydrique étant dégagé par l'ébullition, le soufre est recueilli et pesé sur un filtre taré, après dessiccation à 100°.

Les échantillons employés contenaient une proportion variable de soufre; leur composition a varié de HS^6 à HS^{10}.

2. Toutes les réactions du persulfure d'hydrogène tendent à le faire considérer comme un composé endother-

mique; on sait ses analogies avec l'eau oxygénée, analogies qu'on a même voulu étendre jusqu'à sa composition. Comme elle, il est détruit par les corps pulvérulents, tels que la poudre de charbon, le noir de platine. M. Berthelot ayant démontré que l'eau oxygénée est formée à partir de l'eau avec absorption de chaleur, il paraissait probable qu'il en était de même du persulfure à partir de l'acide sulfhydrique.

Je l'ai constaté par une expérience directe. Dans un verre on a placé quelques centimètres cubes de persulfure; un thermomètre placé dans le liquide marque 15°. On y jette un cristal de sulfure de sodium hydraté, et l'on agite. Au contact du sulfure alcalin, le polysulfure est aussitôt décomposé; la température s'élève d'abord lentement à 18°; puis la décomposition s'accélère, et le thermomètre monte avec une vitesse croissante jusqu'à 40° ; la masse est devenue solide et ne contient plus que du soufre. Cette décomposition, en quelque sorte explosive, caractérise les combinaisons endothermiques et démontre clairement que le persulfure d'hydrogène est formé avec absorption de chaleur à partir de l'acide sulfhydrique.

3. J'ai tenté de la mesurer.

En présence d'une liqueur d'iode dissous dans une solution d'iodure de potassium, le polysulfure d'hydrogène ne se détruit que très lentement, et j'ai dû renoncer à chercher la chaleur dégagée dans cette réaction. La durée de l'expérience est telle, que les corrections sont très considérables et difficiles à évaluer.

Le brome attaque vivement le persulfure; mais les produits formés sont mal définis, ce qui rend la réaction impropre à toute étude calorimétrique.

J'ai eu recours à la destruction du persulfure par une petite quantité de sulfure alcalin, comme dans l'expérience précitée.

Le polysulfure, bien privé d'eau, est versé dans un tube

de verre mince, au fond duquel on a placé un petit cristal de NaS, 9HO; il se détruit à son contact. Le tube mince est maintenu plongé dans l'eau du calorimètre; un serpentin latéral, également immergé, laisse dégager l'acide sulfhydrique formé, sans qu'il y ait perte sensible de chaleur. Ce dernier gaz est absorbé dans un flacon rempli d'une liqueur titrée d'iode, dont la variation indique son poids; un second flacon plein d'iode, placé au delà, doit demeurer intact.

Le bouchon du tube laisse passer un tube large, au centre duquel se trouve un tube étroit relié au précédent par une bague de caoutchouc, et qui permet, pendant l'expérience, d'agiter la matière, à la fin, de faire passer un courant d'hydrogène pour balayer l'acide sulfhydrique resté dans l'appareil.

Le poids du persulfure étant de 10^{gr} à 12^{gr}, le poids de sulfure cristallisé est environ $0^{gr},1$; la chaleur qu'il dégage en se combinant à l'acide sulfhydrique est extrêmement faible et négligeable vis-à-vis de la chaleur totale observée.

Le soufre reste dans le tube à l'état solide; son poids permet de vérifier la composition du persulfure employé.

Cette méthode, qui a l'avantage de mesurer directement la quantité de chaleur que l'on veut connaître, ne peut pas donner de résultats très précis. Il y a toujours une incertitude dans le calcul de la correction de température, à cause de la grande durée des expériences, qui peut atteindre quarante-cinq minutes, et du rôle actif de l'opérateur autour de l'appareil. Quatre expériences ont donné, pour $1^{éq}$ d'hydrogène sulfuré dégagé,

Cal
+ 2,5,
+ 2,8,
+ 2,6,
+ 2,75.

La chaleur dégagée paraît être sensiblement indépendante de la composition initiale du persulfure.

J'adopterai comme moyenne $2^{Cal},65$, à la température de 12°.

4. Nous voyons que la réaction

$$HS^n = S^{n-1} \text{ solide} + HS \text{ gaz dégage} \ldots + 2^{Cal},65;$$

la réaction inverse

$$HS \text{ gaz} + S^{n-1} \text{ sol.} = HS^n \text{ dégage} \ldots\ldots - 2^{Cal},65.$$

A partir de l'hydrogène et du soufre, il y a une légère absorption de chaleur. On voit, en effet, que

$$H + S^n \text{ sol.} = HS^n \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots - 0^{Cal},35.$$

Ces résultats sont tout à fait conformes à ce que pouvait faire prévoir l'étude de ce singulier composé.

Quand on prépare le persulfure par l'action de l'acide chlorhydrique sur les polysulfures, l'énergie consommée par sa formation est empruntée à celle qui résulte de la production du chlorure ; si la réaction était complète, on verrait que

$$KS^4 \text{ diss.} + HCl = KCl \text{ diss.} + HS^4$$

dégage $+ 2^{Cal},4$, au lieu de $7^{Cal},3$ qui sont dégagées quand il ne se forme pas de persulfure.

CHAPITRE IX.

SULFURES TERREUX.

Les sulfures alcalins prédemment étudiés sont très solubles dans l'eau et paraissent subsister dans les solutions concentrées ; mais, en présence de quantités croissantes de dissolvant, ils semblent se dédoubler en alcalis et sulfhydrates de sulfure, ces derniers même étant partiellement détruits en hydrogène sulfuré et alcalis libres.

Cette destruction du sulfure par l'eau s'accuse encore

davantage dans les sulfures alcalino-terreux, qui se dédoublent nettement : le sulfure restant dissous, la base se précipite. Une dose d'eau plus considérable détruit le sulfhydrate, qui se transforme finalement en acide sulfhydrique et base libre.

Cette action devient à peu près immédiate pour le sulfure de magnésium, instantanée pour les sulfures d'aluminium et de silicium, qui décomposent l'eau très vivement en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

I. — Sulfure de magnésium.

1. Le sulfure de magnésium MgS a été préparé par la méthode de M. Fremy [1], en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur de la magnésie pure chauffée au rouge vif. On opère dans un tube de porcelaine, en ayant soin de laisser refroidir dans une atmosphère d'hydrogène.

La substance obtenue dans les nacelles est une masse grisâtre, de saveur piquante et hépatique. Elle se dissout difficilement dans l'eau, en déposant de la magnésie et dégageant de l'acide sulfhydrique.

L'acide chlorhydrique l'attaque vivement en donnant une liqueur limpide et laissant un résidu floconneux noir de charbon. La proportion de ce dernier s'élève de 1 à 2 pour 100.

J'ai dosé le soufre, à l'état d'acide sulfhydrique, par les liqueurs titrées d'iode. Le magnésium a été dosé à l'état de sulfate. J'ai obtenu ainsi :

	Trouvé.	Calculé.
Mg	41,7	42,8
S	56,7	57,1
Charbon	2,0	0,0
	99,4	99,9

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXVIII, p. 324.

On a donc du sulfure de magnésium MgS sensiblement pur, souillé seulement par un peu de charbon que le sulfure de carbone a donné pendant la préparation. Ce charbon ne gêne nullement, et l'on peut tenir compte de son poids dans les réactions.

Je n'ai jamais observé la formation de polysulfures.

2. *Étude thermique.* — Le sulfure de magnésium se dissout trop lentement dans l'eau froide pour que cette réaction se prête aux mesures calorimétriques. J'ai mesuré la chaleur dégagée quand on dissout ce corps dans l'acide chlorhydrique étendu, l'hydrogène sulfuré restant entièrement dissous.

Grâce à l'emploi de l'écraseur déjà signalé, les expériences n'ont pas duré plus de neuf minutes.

Le poids de sulfure dissous dans 500^{cc} d'acide ($1^{éq} = 2^{lit}$), a varié de $1^{gr},43$ à $3^{gr},21$. Trois expériences ont donné, pour $1^{éq}$,

$$\begin{aligned} &+18^{Cal},7,\\ &+19,2,\\ &+18,8. \end{aligned}$$

J'adopterai la moyenne $+19^{Cal},0$, à la température de $13°$.

3. *Conséquences thermiques.* — Ce résultat permet de calculer aisément la chaleur de formation du sulfure de magnésium à partir des éléments.

J'emploierai les deux cycles suivants :

Système initial........	Mg, S sol., HCl diss., H, O.
Système final.........	MgCl diss., HS diss.

Premier cycle.

Mg + S sol. = MgS dégage....................	x
MgS + HCl diss. = MgCl diss. + HS diss........	$+19^{Cal},0$
H + O = HO liq..........................	$+34^{Cal},5$
Somme........	$x + 53^{Cal},5$

Deuxième cycle.

	Cal
$Mg + O + HO = MgO, HO$	$+74,9$
$H + S = HS$ diss.	$+4,6$
$MgO, HO + HCl = MgCl$ diss.	$+13,8$
Somme	$+93,3$

D'où nous tirons

$$x = +93^{Cal},3 - 53^{Cal},5$$
$$= +39^{Cal},8.$$

A partir du soufre gazeux, on aurait $+41^{Cal},1$. Cette quantité est considérable; on sait, en effet, que le magnésium brûle dans la vapeur de soufre en se transformant en sulfure.

Nous pouvons également conclure de ce qui précède la chaleur dégagée par l'action prolongée de l'eau sur le sulfure, qui est ainsi transformé en magnésie hydratée et acide sulfhydrique. La réaction est très lente. Le sulfhydrate qui paraît se former d'abord se détruit ensuite peu à peu. Avec l'eau chaude la décomposition est immédiate.

Nous savons d'une part que :

$MgS + HCl$ diss. $= MgCl$ diss. $+ HS$ diss. dégage. $+19^{Cal},0$

D'autre part :

$MgS + 2HO$ liq. $= MgO, HO + HS$ diss.	x
$MgO, HO + HCl$ diss. $= MgCl$ diss.	$+13^{Cal},8$

Nous voyons que :

$$x = 19^{Cal},0 - 13^{Cal},8$$
$$= +15^{Cal},2.$$

Cette valeur est supérieure à la chaleur de dissolution que nous avons trouvée pour les sulfures alcalino-terreux.

II. — Sulfure d'aluminium.

1. M. Fremy a obtenu ce corps, Al^2S^3, comme le sul-

fure de magnésium, en faisant agir les vapeurs de sulfure de carbone sur de l'alumine chauffée au rouge.

Ce procédé ne donne pas de bons résultats ; il exige une température très élevée. La masse vitreuse qui reste dans les nacelles est un mélange de sulfure et d'alumine non combinée.

Parkinson a obtenu ce sulfure en chauffant dans de la vapeur de soufre au rouge un mélange de soufre et de métal. Reichel [1] a fait observer que ce mélange était inutile, la combinaison ne se produisant qu'au-dessus du point d'ébullition du soufre ; il prépare donc ce sulfure en faisant arriver des vapeurs de soufre sur le métal chauffé au rouge, dans une atmosphère d'hydrogène. Le sulfure obtenu était composé de deux couches : l'une jaune clair, d'aspect cristallin ; l'autre inférieure, d'un gris noirâtre, renfermant de nombreuses parcelles métalliques.

J'ai préparé le sulfure d'aluminium en profitant de ces indications : de l'aluminium en limaille est placé dans une nacelle de charbon, au centre d'un tube de porcelaine que traverse un courant d'hydrogène sec. Dans la partie antérieure du tube on a disposé une nacelle contenant un excès de soufre ; une disposition très simple permet de pousser cette nacelle dans l'intérieur du tube chauffé au rouge vif et de volatiliser ainsi le soufre contenu. La combinaison se produit avec incandescence. Après refroidissement on trouve la nacelle remplie d'un sulfure jaune compacte, de structure nettement cristalline ; il est homogène et n'est nullement mélangé de métal.

En opérant, ainsi que Reichel, dans une nacelle de porcelaine, j'ai observé en effet que la couche inférieure du sulfure est rendue noirâtre par les parcelles métalliques disséminées dans la masse ; ces parcelles ne sont pas de l'aluminium, mais du silicium cristallisé provenant de

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XII, p. 55.

l'attaque de la porcelaine par le métal; il se forme toujours dans ce cas un peu de sulfure de silicium qui se sublime, en houppes soyeuses, sur certaines parties du tube.

Le sulfure obtenu a une saveur âcre et hépatique; il est vivement attaqué par l'eau, en dégageant de l'acide sulfhydrique. L'alumine hydratée qui se dépose est mêlée d'une certaine quantité de sulfures étrangers, provenant surtout du fer que contient toujours l'aluminium. Cette quantité peut s'élever jusqu'à 4 ou 5 pour 100. En présence de l'eau ils demeurent inaltérés, mais se dissolvent dans les acides.

2. *Étude thermique.* — J'ai mesuré la chaleur dégagée dans la réaction de l'eau sur le sulfure.

Elle est extrêmement vive, et il n'est pas possible de dissoudre totalement l'hydrogène sulfuré produit. Il faut recourir à un dispositif spécial, analogue à celui qui m'a servi pour le persulfure d'hydrogène. Le sulfure est enfermé dans un tube de verre mince placé dans l'eau du calorimètre; une ampoule à robinet permet d'introduire un poids connu d'eau, par exemple 10^{gr}. L'acide sulfhydrique dégagé circule dans un petit serpentin noyé dans le calorimètre, puis est absorbé dans un volume connu de liqueur titrée d'iode. Un deuxième flacon placé au delà contient de l'iode, dont le titre doit rester constant; il démontre que l'absorption du gaz dans le précédent a été totale.

A la fin de l'expérience on balaye les gaz par un courant d'hydrogène. La variation du titre de l'iode indique le poids d'acide sulfhydrique dégagé, et par suite le poids du sulfure.

On tient compte du poids de gaz resté dissous dans l'eau du petit tube, poids qui est toujours une fraction minime du poids total, environ $\frac{1}{50}$.

La chaleur obtenue doit être diminuée de la quantité qu'a dégagée cette petite masse d'hydrogène sulfuré en se dissolvant dans l'eau.

Le poids de sulfure détruit variant de $0^{gr},969$ à $2^{gr},148$, quatre expériences ont donné

$$\begin{aligned}&+37{,}13^{Cal},\\&+36{,}4,\\&+36{,}77,\\&+37{,}7;\end{aligned}$$

moyenne, $+37^{Cal},0$ à $12°$.

3. *Conséquences thermiques.* — Nous venons de trouver la chaleur dégagée par l'action de l'eau sur le sulfure, l'acide sulfhydrique formé restant gazeux. Il est facile d'en déduire la chaleur de formation du sulfure à partir des éléments; on y parvient à l'aide des deux cycles suivants :

Système initial...... Al^2, S^3 sol., $3HO$ liq., $3O$, $3H$.
Système final........ Al^2O^3, $3HO$; $3HS$ gaz.

Premier cycle.

	Cal
$Al^2 + O^3 + 3HO$ liq. $= Al^2O^3, 3HO$ dégage..	$+195{,}8$
$3S + 3H = 3HS$ gaz....................	$+\ \ 6{,}9$
Somme........	$+202{,}7$

Deuxième cycle.

	Cal
$Al^2 + S^3$ sol. $= Al^2S^3$ dégage..............	x
$3H + 3O = 3HO$liq....................	$+103{,}5$
$Al^2S^3 + 3HO = Al^2O^3, 3HO + 3HS$ gaz....	$+\ \ 37{,}5$
Somme........	$x + 140{,}5$

Nous tirons de là

$$\begin{aligned}x &= 62^{Cal},2\\ &= 3 \times 20^{Cal},7.\end{aligned}$$

III. — Sulfure de silicium.

1. J'ai préparé le sulfure SiS^2 par l'action du sulfure de carbone sur la silice chauffée au rouge. La silice était

employée seule ou mélangée de charbon, selon les indications de M. Fremy ([1]). On obtient ainsi, dans les parties froides du tube, de longues aiguilles soyeuses, blanches, qui atteignent jusqu'à $0^m,02$ de long; elles sont accompagnées d'une petite quantité de sulfure amorphe blanc, de même composition. Au contact de l'eau, elles donnent une vive effervescence; l'acide sulfhydrique se dégage avec un bruit strident, et il se dépose de la silice hydratée, dont une partie reste dissoute.

Malheureusement ce procédé ne fournit que des rendements très faibles.

2. J'ai tenté de préparer le sulfure de silicium, comme celui d'aluminium, par l'action directe de la vapeur de soufre sur du silicium cristallisé, chauffé au rouge dans une atmosphère d'hydrogène. Il se produit une incandescence quand la vapeur de soufre arrive dans le tube. Après refroidissement, on constate la formation de sulfures d'aspects variés, mais dont la réaction trop brusque n'a pas permis la sublimation régulière.

J'ai substitué au soufre l'acide sulfhydrique. Du silicium cristallisé, placé dans une nacelle de porcelaine, est chauffé pendant plusieurs heures au rouge vif dans un courant d'hydrogène sulfuré sec. On refroidit dans le même gaz ou dans l'hydrogène. Dans les parties froides du tube, on trouve une grande quantité de substance brune ou jaunâtre assez compacte, au centre de laquelle on voit des aiguilles blanches très belles, semblables à celles qu'on obtient dans le procédé classique de M. Fremy. Au delà de l'anneau formé par cette matière brune, le tube est tapissé par une poudre peu cohérente, d'un jaune orangé.

En avant de l'anneau on constate d'ordinaire un dépôt mamelonné d'aspect métallique, et de longues aiguilles

---

([1]) *Loc. cit.*

cristallines, qui présentent les stries caractéristiques des cristaux de silicium (¹).

Les cristaux blancs sont identiques à ceux de M. Fremy, et correspondent à la formule SiS^2. La matière brune, traitée par l'eau, la décompose très vivement en dégageant de l'hydrogène sulfuré et laissant un résidu brun ou jaunâtre, qui, traité par l'ammoniaque ou la potasse, fournit beaucoup d'hydrogène; la potasse le dissout entièrement. Ce résidu est donc formé soit de silicium amorphe, soit d'un oxyde inférieur de silicium, mélangés à de la silice.

Dans la première de ces hypothèses, la substance brune serait un mélange de sulfure SiS^2 et de silicium amorphe; dans la seconde, ce serait du sulfure SiS^2 mêlé d'un sous-sulfure, dont la réaction sur l'eau fournirait le sous-oxyde correspondant.

La composition de la matière brune est d'ailleurs variable; l'analyse a donné :

Soufre	de 59,1	à 50
Silicium	de 40	à 50
		100

alors que l'on a :

	SiS^2.	Si^2S^3.	Si^3S^4.
Soufre..........	69,5	63,1	60,4
Silicium	30,5	36,9	39,6
	100,0	100,0	100,0

Le corps jaune pulvérulent dont j'ai signalé la présence se comporte comme la substance brune; mais sa richesse en soufre est plus grande et atteint 65 pour 100.

La présence du silicium cristallisé dans le dépôt m'a conduit à admettre que le sulfure brun est un mélange de silicium amorphe et de sulfure ordinaire SiS^2. L'étude thermique confirmera cette manière de voir.

(¹) DE SENARMONT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLVII, p. 169.

On explique facilement cette production, ainsi que le transport de silicium cristallisé, si l'on admet qu'à haute température il se forme un sous-sulfure volatil, qui, à une température plus basse, se détruit en sulfure SiS^2 et silicium. Ce silicium est cristallisé dans les parties plus chaudes, amorphe dans les parties froides, et l'on conçoit que l'on obtienne un mélange à composition variable, riche en silicium à l'extérieur, et renfermant au contraire, dans la partie centrale, des cristaux de sulfure blanc.

Cette hypothèse d'un corps qui se détruit à une température plus basse que celle de sa formation n'a rien d'invraisemblable; MM. Troost et Hautefeuille en ont donné plusieurs exemples très remarquables, en particulier le sesquichlorure de silicium, qui se forme à 1200° et se détruit à 800°.

Quant à la matière jaune, elle paraît composée en majeure partie de sulfure ordinaire; il semblerait résulter de son étude thermique qu'elle renferme une certaine quantité de sous-sulfure, que le refroidissement brusque aurait soustrait à la décomposition.

3. *Étude thermique.* — J'ai mesuré la chaleur dégagée par l'action de l'eau sur le sulfure de silicium. J'ai opéré comme pour le sulfure d'aluminium, en traitant par une quantité d'eau limitée le sulfure placé dans un tube mince au sein du calorimètre.

Deux expériences ont été faites avec le sulfure cristallisé blanc. Le poids de sulfure détruit étant $0^{gr},277$ et $0^{gr},863$, on a obtenu pour $1^{éq}$ de $SiS^2 = 46$, à la température de $9^o,5$,

$$+19^{Cal},05,$$
$$+19^{Cal},7;$$

moyenne, $+19^{Cal},4$.

$1^{gr},837$ de sulfure brun a donné, pour H^2S^2 dégagé,

$$+19^{Cal},64,$$

valeur voisine des précédentes, ce qui concourt à indiquer que c'est un simple mélange de silicium et de sulfure ordinaire.

Le sulfure jaune a donné une quantité de chaleur un peu plus grande :

$$+23^{Cal},0,$$
$$+22^{Cal},0.$$

La différence doit sans doute être attribuée à la présence d'une certaine dose de sous-sulfure formé avec moins de chaleur et en dégageant davantage au contact de l'eau.

4. *Conséquences thermiques.* — Nous venons d'obtenir pour la chaleur dégagée avec l'eau par $1^{éq}$ de sulfure de silicium SiS^2, l'hydrogène sulfuré restant gazeux,

$$+19^{Cal},4.$$

La silice formée reste en partie dissoute, en partie se précipite en hydrate gélatineux. On connaît la chaleur de dissolution de la silice anhydre, mais non celle de la silice hydratée. M. Berthelot a observé que cette dernière paraît être faible. Quand on détruit le chlorure de silicium par l'eau, la chaleur observée est sensiblement la même, que la silice reste dissoute ou qu'elle se dépose en gelée. Si donc nous négligeons cette chaleur de dissolution, nous pourrons facilement déduire la chaleur de formation du sulfure à partir des éléments.

Système initial........	Si amorphe, S^2 sol, O^2, H^2.
Système final.........	SiO^2 diss., 2HS gaz.

Premier cycle.

	Cal
Si amorphe + S^2 sol. = SiS^2 dégage........	x
$H^2 + O^2 = H^2O^2$ liq.....................	+ 69,0
$SiS^2 + H^2O^2 = SiO^2$ diss. + H^2S^2 gaz.......	+ 19,4
Somme........	$x + 88,4$

Deuxième cycle.

Si amorphe + O^2 = SiO^2 diss..............	Cal +103,7
H^2 + S^2sol. = H^2S^2gaz..................	+ 4,6
Somme........	+108,3

D'où

$$x = 108^{Cal},3 - 88^{Cal},4$$
$$= 19^{Cal},9.$$

A partir du silicium cristallisé, la chaleur serait moindre: $19^{Cal},9 - 4^{Cal},05$, c'est-à-dire $+15^{Cal},85$.

5. On voit que les sulfures terreux sont formés, à partir des éléments, avec des dégagements de chaleur assez notables. Si l'on rapporte à $1^{éq}$ de soufre, le dégagement décroît du magnésium au silicium :

Mg + S sol. = MgS..........	Cal + 36,8
Al^2 + S^3 = Al^2S^3............	+ 20,7 × 3
Si + S^2 = SiS^2.............	+ 10,0 × 2

Si le soufre est gazeux, il faut ajouter à ces nombres $+ 1^{Cal},3$ pour chaque équivalent de soufre.

La formation directe, qui est possible pour les trois corps, est en effet la plus facile pour le magnésium, la plus malaisée pour le silicium.

Si l'on se reporte à la formation des chlorures et des oxydes correspondants, on voit que les chaleurs dégagées décroissent dans le même ordre, mais sont beaucoup plus grandes que celles des sulfures. Aussi ceux-ci sont-ils très facilement détruits par le chlore ou l'oxygène.

CONCLUSIONS.

1. J'ai préparé les sulfures alcalino-terreux anhydres à l'état de pureté et mesuré leurs chaleurs de dissolution.

2. J'ai préparé les sulfures et les sulfhydrates anhydres et hydratés de potassium et de sodium, et fixé la formule

de quelques-uns de ces composés; j'ai mesuré leurs chaleurs de dissolution.

3. Une étude complète des dissolutions de ces sulfures m'a conduit à conclure que le monosulfure existe réellement dans les liqueurs concentrées, et qu'il est décomposé progressivement par l'eau en sulfhydrate et alcali libres.

4. J'ai fait l'étude thermique des polysulfures de potassium, de sodium, d'ammonium, et celle du polysulfure d'hydrogène.

5. J'ai étudié les sulfures de magnésium, d'aluminium, de silicium et déterminé leur chaleur de formation.

6. Ces divers travaux m'ont conduit à un grand nombre de conclusions thermiques importantes. Je résumerai dans les Tableaux suivants un certain nombre des résultats trouvés :

I. — *Formation des sulfures anhydres* (S solide, HS gazeux).

	ÉQUIVALENT.	CHALEUR DÉGAGÉE.
		Cal Cal
K + S	55	+ 52,1 à 51,3
Na + S	39	+ 44,1
Ca + S	36	+ 46,0
Sr + S	59,8	+ 49,6
Mg + S	28	+ 39,8
Si + S^2	46	+ 20,0
$Al^2 + S^3$	76	+ 62,2
K + HS + S	72	+ 64,0
Na + HS + S	56	+ 55,7
K + S^4	103	+ 58,3
Na + S^4	87	+ 49,2
AzH^3 + HS + S^2	82	+ 20,0
AzH^3 + HS + S^4	98	+ 20,2
AzH^3 + HS + S^7	162	+ 20,3
HS + S^n	17 + 16 *n*	— 2,65
KS + HS	72	+ 9,5 à 10,4
NaS + HS	56	+ 9,3
KS + S^3	103	+ 6,2
NaS + S^3	87	+ 5,1

II. — *Chaleurs de dissolution* (de 10° à 17°).

	ÉQUIVALENT.	CHALEUR de dissolution.		ÉQUIVALENT.
		Cal Cal		
KS.........	55	+4,1 à 5,0	KS, HS.......	72
KS, 2HO....	73	+1,9	KS, HS, ½HO .	76,5
KS, 5HO....	100	—2,6	NaS, HS	56
NaS........	39	+7,5	NaS, HS, 4HO.	92
NaS, 4, 5HO.	79,5	—2,5	KS^4..........	103
NaS, 5HO...	84	—3,3	KS^4, ½HO	107,5
NaS, 9HO...	120	—8,36	KS^4, 2HO	121
CaS........	36	+3,05	NaS^4	87
SrS.........	59,8	+3,4	AzH^4S^4......	82
BaS........	84,5	+3,5		

SUR LA FERMENTATION ALCOOLIQUE RAPIDE;

PAR M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

Parmi les vins provenant de l'Exposition internationale remis au laboratoire de l'Institut agronomique par une décision du Ministre de l'Agriculture et du Commerce, il en est dans lesquels le dosage d'un élément important, la glycérine, a présenté de sérieuses difficultés, à cause d'une teneur exceptionnelle en matières sucrées. Ces vins, évaporés dans le vide, laissent un résidu abondant, visqueux, résistant aux dissolvants employés pour en dégager la glycérine, ou s'opposant à son expulsion lorsque l'extrait qui la contient est mis à l'étuve. Il est donc nécessaire d'éliminer les matières sucrées. Pour cette élimination, le moyen serait tout indiqué : la fermentation, si son extrême lenteur, dans les conditions ordinaires, n'était un obstacle

en présence du nombre considérable d'échantillons de vins sucrés qu'on devait analyser. On en jugera par ce qui est arrivé avec le rancio des Pyrénées-Orientales, renfermant pour 100 :

Sucre réducteur.............	$18^{gr},9$
Alcool en volume............	20^{cc}

Dans 100^{cc} de ce vin, additionnés de partie égale d'eau, on introduisit 6^{gr} de levûre fraîche. La fermentation ne tarda pas à se manifester; d'abord assez active, elle se calma bientôt. Le quatrième jour le liquide était éclairci; il ne s'en dégageait plus de gaz acide carbonique. Cependant il y restait encore du sucre, et il fallut faire intervenir, à deux reprises, 3^{gr} de levûre délayée dans de l'eau pour le faire disparaître, ce qui n'eut lieu que le neuvième jour, la température s'étant maintenue entre 20° et 22°.

Il était permis d'attribuer cette inertie à la forte proportion d'alcool déjà contenue dans le rancio, à laquelle venait s'ajouter l'alcool formé. En effet, M. Chevreul a nettement indiqué qu'une des causes de la lenteur progressive d'une fermentation est due au développement de l'alcool, paralysant les propriétés de la levûre; aussi, en expulsant l'alcool, en l'empêchant de s'accumuler, la destruction du sucre est-elle bien plus prompte. La fermentation peut alors être pratiquée avec succès pour détruire les matières sucrées.

En vue d'accélérer la disparition du sucre par une fermentation intensive, on a fait une série d'expériences en prenant comme point de départ un travail de M. Dumas [1]. On savait déjà qu'une fermentation est d'autant plus active qu'elle est provoquée par une plus forte proportion de levûre. M. Dumas a montré en outre qu'au delà d'une certaine limite le ferment n'exerce plus d'action.

---

(1) DUMAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. III.

Par exemple, les conditions étant identiques, la levûre agit sur le glucose avec la même énergie à la dose de 20gr de levûre pour 1gr de glucose qu'à la dose de 100 pour 1. De plus, M. Dumas a reconnu (la levûre étant toujours en excès) que la durée d'une fermentation est proportionnelle à la quantité de sucre. Le glucose, comme la lévulose, fermentant aussitôt qu'il y a contact avec la levûre, tandis que le sucre de canne devant préalablement être interverti pour posséder l'aptitude fermentescible, il arrive que ce corps fermente moins promptement. Aussi a-t-il été constaté que, quelle que soit la proportion de ferment, il faut presque autant de temps pour intervertir le sucre que pour le convertir, après l'interversion, en alcool et acide carbonique.

M. Dumas provoquait des fermentations actives en faisant intervenir, à 22° ou 25°, de très fortes quantités de levûre. On a pensé qu'en augmentant la température on obtiendrait la même activité, tout en employant beaucoup moins de ferment, surtout en expulsant par une forte aspiration l'alcool et l'acide carbonique formés : c'est ce que l'expérience a confirmé.

Dans cet ordre d'idées, on entreprit des recherches ayant pour objet d'éliminer l'alcool et l'acide carbonique pendant la fermentation. On opéra sur le rancio, renfermant pour 100 :

Sucre réducteur.............	18gr,9
Alcool en volume............	20cc

I. Dans un ballon on introduisit :

Vin......................	100cc
Eau......................	100cc
Levûre fraîche..............	15gr

Le vase fut établi dans un bain-marie, chauffé à 40° et

mis en rapport avec une machine pneumatique [1]. Lorsque la fermentation devint manifeste, on fit fonctionner le piston, non pas pour obtenir un vide complet, mais pour raréfier l'air, en diminuant la pression jusqu'à ce que le liquide fermentant entrât en ébullition. La vapeur alcoolique émise pendant la distillation était condensée dans un récipient plongeant dans de la glace. Six heures après, il n'y avait plus de matière sucrée. Les $18^{gr},9$ de sucre contenus dans le vin avaient disparu. On a vu qu'en faisant fermenter ce même vin dans les conditions ordinaires cette disparition n'eut lieu qu'après plusieurs jours.

II. On fit une seconde expérience dans les mêmes conditions sur un rancio d'une autre provenance, contenant pour 100^{cc}:

Sucre réducteur................	$17^{gr},0$
Alcool en volume...............	22^{cc}

Dans un ballon on mit :

Vin..........................	50^{cc}
Eau..........................	150^{cc}
Levûre fraîche...................	6^{gr}

Par une application graduelle du vide, la température étant portée et maintenue à 35°, le liquide entra en ébullition, après une heure et demie de fermentation.

Dans la liqueur restée dans l'appareil on dosa :

	gr
Sucre réducteur..................	0,1
Avant la fermentation il y avait.....	8,5
Sucre disparu....................	8,4

III. Vin sucré de la collection Joinville, contenant pour 100^{cc}:

Sucre réducteur...............	$9^{gr},28$
Alcool en volume..............	21^{cc}

---

[1] On a employé pour ces expériences la machine pneumatique de M. Carré, à bain d'acide sulfurique.

Opéré, à la température de 37°, sur :

Vin	50cc
Eau	150cc
Levûre fraîche	20gr

Après deux heures de fermentation rapide, les 4gr,64 de sucre avaient disparu sous l'influence de l'ébullition déterminée par une diminution de pression.

Cette rapidité dans la destruction de la matière sucrée est évidemment due en grande partie à l'expulsion de l'alcool et de l'acide carbonique, effectuée pendant toute la durée de la fermentation; on ne saurait l'attribuer uniquement à la température, à la forte dose de levûre. C'est ce qui ressort de plusieurs expériences conjuguées, consistant à faire agir simultanément les mêmes doses de levûre sur des quantités égales de vins sucrés, l'une dans un ballon A où l'on pouvait faire le vide, l'autre dans un ballon B fermé par un tube effilé, dans lequel la fermentation avait lieu à la pression ordinaire; les deux vases, établis dans un bain-marie commun, possédaient, par conséquent, une température identique.

Par cette disposition on avait dans A un liquide bouillant à une température peu élevée; la vapeur qui en émanait, contenant l'alcool initial et celui venant de la décomposition du sucre, était expulsée et condensée dans un réfrigérant.

Dans B, au contraire, où la fermentation s'accomplissait sous la pression ordinaire, l'alcool augmentait progressivement, par cette raison que l'alcool formé s'ajoutait à l'alcool préexistant. Ainsi, dans A, où l'air était fortement raréfié, la levûre dans le liquide n'était plus en contact qu'avec peu ou point d'alcool, tandis qu'en B elle fonctionnait au sein d'un liquide contenant des quantités croissantes d'alcools, devenant quelquefois assez fortes pour entraver, même pour en empêcher l'action.

La durée des fermentations accomplies dans les mêmes conditions a varié notablement, ce qui tenait à la différence d'activité, de vitalité des levûres qu'on faisait intervenir. Toutefois, comme dans chaque expérience on employait constamment de la levûre de même origine, les résultats ont toujours été comparables.

Voici le détail de quelques observations :

I. Rancio des Pyrénées-Orientales, contenant pour 100cc :

Sucre réducteur	18gr,9
Alcool en volume	20cc

Mis dans deux ballons A et B :

Vin	100cc
Eau	100cc
Levûre fraîche	15gr

Température du bain-marie ; 40°.

Après une heure et demie de fermentation on a dosé dans le liquide du ballon A (air raréfié) :

Sucre réducteur	6gr,93
Avant la fermentation, il y avait	18,90
Sucre disparu	11,97

Dans le liquide du ballon B (pression ordinaire) :

Sucre réducteur	18gr,00
Avant la fermentation, il y avait	18,90
Sucre disparu	0,90

Sous l'influence de la diminution de pression dans le ballon A, la fermentation a été, pour des temps égaux et à la même température, environ douze fois plus active que dans le ballon B, bien que le liquide de ce ballon ne renfermât pas au delà de $\frac{11}{100}$ à $\frac{12}{100}$ d'alcool en volume.

II. Rancio employé précédemment, contenant pour 100^{cc}:

Sucre réducteur..............	$18^{gr},9$
Alcool	20^{cc}

Introduit dans les ballons A et B:

Vin..........................	100^{cc}
Eau..........................	100^{cc}
Levûre fraîche...............	15^{gr}

Température du bain-marie, 40°.

Après cinq heures d'une fermentation tumultueuse ([1]), on a dosé dans le liquide du ballon A (air raréfié):

Sucre réducteur..............	$8^{gr},16$
Avant, il y avait............	18,90
Sucre disparu................	10,74

Dans le liquide du ballon B (pression ordinaire):

Sucre réducteur..............	$13^{gr},04$
Avant, il y avait............	18,90
Sucre disparu................	5,86

Le sucre disparu représente : alcool en volume, environ 4^{cc}, ce qui porte l'alcool à 24^{cc} répartis dans les 200^{cc} de liquide au moment où l'on a terminé l'expérience, soit 12 pour 100.

Cette teneur en alcool, si elle n'a pas arrêté la fermentation, a suffi pour la ralentir considérablement, l'activité de la levûre ayant été moitié moindre dans le liquide B que dans le liquide A, dont on éliminait l'alcool et le gaz acide carbonique par une ébullition à basse pression.

III. Mélange d'eau et d'alcool marquant 17° à l'alcoolgrade (température, 15°) et renfermant pour 100 :

Glucose......................	18^{gr}

([1]) On empêchait la mousse de se former dans le ballon où l'on faisait le vide, en y versant quelques gouttes d'huile.

Mis dans deux ballons A et B 300^{cc} de la dissolution avec 20^{gr} de levûre fraîche; température du bain-marie, 38°.

Dans les 300^{cc} de la dissolution il entrait :

Glucose....................	54^{gr}
Alcool en volume	51^{cc}

La fermentation fut à peine perceptible; on apercevait un faible dégagement de gaz.

Trois heures après, on dosa dans le liquide du ballon A (air raréfié) :

Glucose....................	52^{gr}
Avant il y avait...............	54
Glucose manquant.............	2

Dans le liquide du ballon B (pression ordinaire) :

Glucose....................	52^{gr}

Ainsi, en trois heures, dans les deux cas, il n'y avait pas eu de fermentation sensible dans un liquide renfermant, en volume, 17 pour 100 d'alcool.

IV. Mélange d'eau et d'alcool marquant 10° à l'alcool-grade (température, 15°) et renfermant pour 100 :

Glucose pur.................	18^{gr}

Dans deux ballons A et B introduit 400^{cc} de mélange avec 40^{gr} de levûre fraîche.

Les 400^{cc} renfermaient :

Glucose....................	72^{gr}
Alcool en volume.............	40^{cc}

Température du bain-marie, 38°.

Après cinq heures de fermentation, dosé dans le liquide de A (air raréfié) :

Glucose....................	27^{gr},15
Avant il y avait............	72,00
Glucose manquant..........	44,85

Dans le liquide de B (pression ordinaire) :

Glucose	$47^{gr},11$
Avant il y avait	72,00
Glucose manquant	24,89 = alcool en vol. 16^{cc}

A la pression ordinaire, la fermentation a été beaucoup plus lente que sous l'influence d'une diminution de pression amenée au point de faire bouillir le liquide fermentant à la température de 38°, quoiqu'on eût pour la même quantité de glucose un poids de levûre double de celui qu'on avait fait intervenir dans l'expérience III.

Ce résultat provient sans aucun doute de l'alcool contenu dans les 400^{cc} de liquide du ballon B, dans lequel il y avait :

Alcool initial en volume	40^{cc}
Alcool formé	16
Alcool total	56

Pour 100^{cc} du liquide fermenté, 14^{cc}, proportion d'alcool suffisante pour ralentir l'action de la levûre.

V. Mélange contenant pour 100^{cc} :

Glucose	9^{gr}
Alcool en volume	$3^{cc},875$

Introduit dans les ballons A et B 320^{cc} de liquide avec levûre fraîche, 20^{gr}.

Les 320^{cc} de liquide renfermaient :

Glucose	$28^{gr},8$
Alcool	$12^{cc},4$

Température du bain, 38°.

Après une heure et demie de fermentation, dosé dans le liquide duballon A (air raréfié) :

Glucose	$6^{gr},08$
Avant il y avait	28,80
Glucose disparu	22,72

Dans le liquide du ballon B (pression ordinaire) :

Glucose	$11^{gr},83$	
Avant il y avait	28,80	
Glucose disparu	16,97	= alcool en vol. $10^{cc},92$

Alcool en volume	$10^{cc},92$
Alcool initial dans les 320^{cc} du liquide ayant fermenté en B.	12,4
Alcool total	23,32

Dans 100^{cc} de liquide fermenté,

Alcool	$7^{cc},2$

Cette faible quantité d'alcool aurait suffi pour atténuer l'activité de la levûre, puisque dans le ballon A, où l'alcool avait été expulsé par l'ébullition, la fermentation fut environ deux fois plus rapide.

L'accnmulation de l'alcool aurait donc pour effet de diminuer et même d'empêcher l'action de la levûre. Aussi, lorsque l'alcool acquis est en proportion minime, comme il arrive en agissant sur des solutions renfermant peu de sucre, il n'y a plus de différence bien marquée entre la durée d'une fermentation accomplie à la pression ordinaire et celle faite dans de l'air raréfié. Il semblerait, néanmoins, que même dans ce cas l'alcool, quoique développé en quantités minimes, affaiblit visiblement l'énergie de la levûre ; c'est ce qu'établiraient les résultats des fermentations effectuées sur des solutions pauvres en matières sucrées. On présente ici le détail de sept fermentations exécutées dans les mêmes conditions.

I. Mis dans deux ballons A et B :

Sucre	20^{gr}	= sucre réduct. $21^{gr},08$
Levûre fraîche	5^{gr}	
Eau	200^{cc}	

Température du bain-marie, 37°.

Après trois heures de fermentation, dosé dans le liquide du ballon A (air raréfié) :

	gr
Sucre réducteur..........	12,95
Avant il y avait..........	21,08
Sucre disparu..........	8,13

Dans le liquide du ballon B (pression ordinaire) :

Sucre réducteur........	$19^{gr},08$	
Avant il y avait........	$21^{gr},08$	
Sucre disparu..........	$2^{gr},0$	= alcool en vol. $1^{cc},29$
Pour 100^{cc} du liquide ayant fermenté alc. en volume.	$0^{cc},65$	

II. Dans deux ballons A et B :

Sucre................	40^{gr}	= sucre réduct. $42^{gr},10$
Levûre fraîche.........	25^{gr}	
Eau.................	345^{cc}	

Température du bain-marie, 35°.

Après deux heures de fermentation, dosé dans le liquide de A (air raréfié) :

	gr
Sucre réducteur............	24,70
Avant il y avait............	42,10
Sucre disparu..............	17,40

Dans le liquide B (pression ordinaire) :

	gr	
Sucre réducteur.......	36,16	
Avant il y avait.......	42,10	
Sucre disparu..........	5,64	= alcool en vol. $3^{cc},86$
Pour 100^{cc} de liquide ayant fermenté, alcool en vol.	$1^{cc},1$	

III. Dans deux ballons A et B :

Sucre	15gr	= sucre réduct. 15,78
Eau	350	
Levûre	30	

Température du bain marie, 33°.

Après une heure de fermentation, dosé dans le liquide de A (air raréfié) :

Sucre réducteur	0gr,89
Avant il y avait	15,78
Sucre disparu	14,89

Dans le liquide B (pression ordinaire) :

Sucre réducteur	2gr,27	
Avant il y avait	15,78	
Sucre disparu	13,58	= alcool en vol. 8cc,7
Pour 100cc du liquide ayant fermenté, alcool en vol.	2cc,9	

IV. Dans deux ballons A et B :

Sucre	15gr	= sucre réduct. 15,78
Levûre fraîche	45,0	
Eau	300,0	

Température du bain-marie, 40°.

Après une heure et demie de fermentation, dosé dans le liquide de A (air raréfié) :

Sucre réducteur	0gr
Avant il y avait	15,78
Sucre disparu	15,78

Dans le liquide de B (pression ordinaire) :

	gr	
Sucre réducteur	1,71	
Avant il y avait	15,78	
Sucre disparu	14,07	= alcool en vol. 9cc
Pour 100cc de liquide ayant fermenté, alcool en vol.	3cc,0	

V. Mis dans deux ballons A et B :

Glucose pur	14gr,9
Eau	360cc
Levûre fraîche	30gr

Température du bain-marie, 35°.

Après une heure de fermentation, dosé dans le liquide de A (air raréfié) :

	gr
Glucose	0,0
Avant, il y avait	14,9
Glucose disparu	14,9

Dans le liquide de B (pression ordinaire) :

	gr	
Glucose	3,3	
Avant, il y avait	14,9	
Glucose disparu	11,6	= alcool en vol. 7cc,46
Pour 100 de liquide fermenté, alcool en volume	2cc,1	

VI. Dans deux ballons A et B :

	gr	
Sucre	10	= sucre réduct. 10,52
Levûre fraîche	20	
Eau	250cc	

Température du bain-marie, 38°.

Après deux heures trente-cinq minutes de fermentation, dosé dans le liquide de A (air raréfié) :

Sucre réducteur...............	3gr,60
Avant, il y avait..............	10,52
Sucre disparu................	6,92

Dans le liquide de B (pression ordinaire) :

Sucre réducteur........	4gr,60
Avant, il y avait........	10,52
Sucre disparu..........	5,92 = alcool en vol. 3cc,8

Dans 100cc du liquide fermenté :

Alcool en volume.............	1cc,5

VII. Dans deux flacons A et B :

Sucre..................	10gr = sucre réduct. 10gr,52
Levûre............... ..	12
Eau....................	300cc

Température du bain-marie, 39°.

Après deux heures de fermentation, dosé dans le liquide de A (air raréfié) :

Sucre réducteur..............	0gr,80
Avant, il y avait..............	10,52
Sucre disparu................	9,72

Dans le liquide de B (pression ordinaire) :

Sucre réducteur..............	1gr,30
Avant, il y avait..............	10,52
Glucose disparu..............	9,22
Alcool en volume.............	5cc,9

Dans 100^{cc} du liquide fermenté :

Alcool en volume.............	1^{cc},9

Voici le résumé des observations; elles indiqueraient une faible atténuation dans l'action de la levûre pendant les fermentations opérées à la pression ordinaire, alors même que l'alcool acquis dans 100^{cc} de liquide ayant fermenté ne s'élèverait qu'à environ 2 pour 100.

I.........................	0,6
II.........................	1,1
III.........................	2,9
IV.........................	3,0
V.........................	2,1
VI.........................	1,5
VII.........................	1,9
Moyenne..............	1,86

Il en serait autrement si dans la dissolution mise à fermenter il entrait des proportions de sucre plus élevées. L'alcool formé et accumulé dans le liquide pourrait alors être en proportions assez fortes non seulement pour diminuer, mais pour arrêter complètement l'action de la levûre. C'est ce que démontrera l'expérience que l'on va décrire.

70^{gr} de sucre candi, représentant 73^{gr},68 de sucre réducteur, furent dissous dans 240^{cc} d'eau; on ajouta 25^{gr} de levûre fraîche. Température du bain marie, 22°.

La fermentation, d'abord des plus vives, se calma bientôt. Au bout de vingt-quatre heures, il ne se dégageait plus que de rares bulles de gaz. Le second jour, la liqueur était éclaircie. Après la fermentation, on dosa dans les 240^{cc} de liquide fermenté :

	gr
Sucre réducteur...............	7,17
Avant, il y avait..............	73,68
Sucre disparu....	66,51

Le sucre avait dû former environ 34gr d'alcool répartis dans les 240cc de liquide fermenté, soit en volume 42cc,82.

Pour 100cc de ce liquide, alcool... 18cc

Ainsi, à la dose de 18 pour 100 d'alcool en volume, la levûre cessa d'agir ou n'agit plus qu'avec une extrême lenteur.

Le produit obtenu dans cette circonstance n'était pas sans analogie avec celui résultant de la fermentation des vins sucrés très alcooliques.

Il y avait à constater directement, à mesurer en quelque sorte l'affaiblissement du pouvoir fermentescible de la levûre sur une matière sucrée mise dans de l'alcool à divers degrés.

I. Dans 100cc d'alcool à 50°, 25°, 15° et 5°, on a introduit 1gr de glucose pur, puis 4gr de levûre fraîche. On a ensuite déterminé le glucose échappé à la fermentation, dans un cas après vingt-quatre heures, dans un autre après soixante heures, la température s'étant maintenue entre 21° et 22°.

	Après 24 heures. Glucose		Après 60 heures. Glucose	
	retrouvé.	disparu.	retrouvé.	disparu.
	gr	gr	gr	gr
Alcool à 50°.....	1,00	0,00	1,00	0,00
» à 25°.....	1,00	0,0	1,00	0,00
» à 15°.....	0,29	0,71	0,00	1,00
» à 5°.....	0,00	1,00	0,00	1,00

Dans l'alcool à 50° et à 25°, il n'y a pas eu fermentation, même après soixante heures.

Dans l'alcool à 15°, la levûre n'a agi qu'avec lenteur. En vingt-quatre heures, la quantité de glucose détruite n'a pas dépassé 0gr,71; la destruction complète a exigé soixante heures.

On a comparé, dans une seconde expérience, l'action de

la levûre d'un côté sur du glucose dissous dans l'alcool à 15° et de l'autre sur du glucose dissous dans l'eau. On a dosé la matière sucrée à trois heures d'intervalle, après avoir ajouté 1gr de levûre.

II. Proportion initiale de glucose dans 100cc de dissolution, 1gr; levûre, 1gr:

	Dans 100cc d'alcool à 15°.	Perte.	Dans 100cc d'eau.	Perte.
	gr	gr	gr	gr
9h du matin.....	1,00		1,00	
Midi...........	0,81	0,19	0,57	0,43
3h après midi....	0,74	0,26	0,03	0,97
6h du soir......	0,72	0,28	0,00	1,00

En six heures le glucose avait disparu dans la solution aqueuse; il en restait encore 0gr,72 dans la solution alcoolique à 15°. Après neuf heures, dans la première expérience, on constata que le glucose contenu dans un alcool très faible marquant 5° à l'alcoolgrade avait disparu en moins de vingt-quatre heures de fermentation, ce qui n'impliquait nullement qu'une aussi minime quantité d'alcool n'entraverait pas l'action de la levûre. Pour s'en assurer, on a fait agir simultanément la même quantité de levûre, 1gr, sur du glucose dissous dans l'eau et sur du glucose en dissolution dans de l'alcool très faible, marquant 5° à l'alcoolgrade, la température étant de 22° à 23°.

III. A la température de 22° à 23°, on a dissous 1gr de glucose :

	Dans 100cc d'eau.		Dans 100cc d'alcool à 5°.	
	Glucose.	Perte.	Glucose.	Perte.
h	gr	gr	gr	gr
A 9 dosé.....	1,00		1,00	
11	0,56	0,44	0,61	0,39
1	0,44	0,56	0,50	0,50
3	0,20	0,80	0,27	0,73
5	0,08	0,92	0,10	0,90

Quantités de glucose trouvées aux mêmes heures:

	Dans la dissolution aqueuse.	Dans la dissolution alcoolique.	Différences.
h	gr	gr	gr
9...........	1,00	1,00	
11...........	0,56	0,61	0,05
1...........	0,44	0,50	0,06
3...........	0,20	0,27	0,07
5...........	0,08	0,10	0,02

On a employé dans ces expériences du glucose, et non pas du sucre interverti, parceque, d'après M. Dubrunfaut, l'action du ferment s'exerce d'abord sur le glucose, ensuite sur la lévulose; or, dans une recherche de cette nature, il convenait d'opérer sur une matière sucrée de constitution homogène.

On voit que la disparition du glucose a été plus prompte dans une dissolution aqueuse que dans une dissolution même faiblement alcoolisée.

Il ne saurait donc rester le moindre doute sur l'effet de l'alcool sur la levûre, signalé pour la première fois par M. Chevreul, effet qu'on atténue en s'opposant à l'accumulation de l'alcool dans un liquide au moyen de l'aspiration déterminant une distillation.

Cependant, en considérant la rapidité de la destruction de la matière sucrée en présence du ferment fonctionnant dans une atmosphère très raréfiée, on est fondé à croire que dans cette condition la dissociation du sucre en alcool et en acide carbonique est encore favorisée par la diminution de la pression, ainsi qu'il arrive pour quelques composés minéraux dont un des éléments peut prendre l'état gazeux. La fermentation sous l'influence du vide s'accomplit avec une telle vitesse, qu'il est vraisemblable qu'il sera avantageux de la pratiquer dans plusieurs circonstances.

Déjà nous avons vu que la fermentation rapide, en éliminant en peu de temps le sucre des vins spiritueux, rend possible le dosage de la glycérine et de l'acide succinique. En en faisant usage, on est parvenu à doser 10^{gr} à 15^{gr} de glycérine par litre de rancio de diverses provenances, dans lesquels la détermination de cette substance est absolument impossible en présence du sucre. Il y avait à examiner si, dans une fermentation rapide, le moût fournirait autant d'alcool que dans une fermentation normale. Il semblerait qu'il en est ainsi :

I. 30^{gr} de sucre candi = sucre réducteur	$31^{gr},58$
Levûre fraîche........................	60^{gr}
Eau.	640^{cc}

ont été placés dans un ballon chauffé au bain-marie à 37°. Lorsque la fermentation se manifesta, on établit la communication avec la machine pneumatique pour déterminer l'ébullition, qu'on maintint jusqu'à ce que le sucre eût disparu, ce qui eut lieu en quatre heures.

200^{cc} de liquide recueillis durant cette distillation, effectuée à 37°, marquaient 9° à l'alcoolgrade (température 15°). Alcool en poids, $14^{gr},29$. Le sucre mis à fermenter aurait dû en donner $16^{gr},14$. On aurait obtenu les $\frac{88}{100}$ de l'alcool théorique.

II. Dans une seconde expérience, le liquide, fermentant, fut maintenu en ébullition à la température de 39°. On obtint du sucre disparu $\frac{89}{100}$ de l'alcool théorique. La faiblesse de ces rendements n'a rien de surprenant, et l'on ne serait pas fondé à l'attribuer entièrement au procédé employé, quand on sait que dans une fermentation faite dans les conditions ordinaires le sucre ne fournit jamais l'alcool répondant à l'équation de Lavoisier. Suivant M. Pasteur, 6 pour 100 du sucre semblent échapper à l'action du ferment, c'est-à-dire qu'on n'obtient pas, dans les circonstances les plus favorables, au delà de $\frac{94}{100}$ de

l'alcool indiqué par la théorie. On ajoutera que dans un travail sur la fermentation des fruits, y compris le raisin, constamment la quantité d'alcool obtenue a été de beaucoup inférieure à celle qu'on pouvait attendre de la matière sucrée ([1]).

Enfin on remarquera que dans une fermentation rapide, pendant tout le temps de la distillation à basse pression, le liquide condensé est soumis à une aspiration devant nécessairement occasionner une perte en alcool, malgré le refroidissement du serpentin et du récipient. Au reste, il serait facile de trouver une disposition qui protégerait l'alcool contre l'action du vide, en même temps qu'un agent alcalin absorberait le gaz acide carbonique. L'alcool qu'on retirerait par cette distillation d'un moût dans le vide, et par conséquent à une basse température, n'entraînerait pas les produits odorants, peu volatils, qui en altèrent quelquefois la qualité.

Il restait à savoir si dans les produits de la fermentation alcoolique rapide on rencontrerait la glycérine et l'acide succinique. Cette constatation offrait d'autant plus d'intérêt que M. Pasteur, en faisant fermenter le sucre dans les conditions les plus variées, n'a jamais pu s'opposer à l'apparition de ces deux substances, que quelques personnes étaient portées à considérer comme des produits accessoires résultant d'une action ultérieure du ferment sur l'alcool. Or, dans les fermentations rapides exécutées à une pression assez faible pour que l'ébullition expulse du liquide l'alcool en même temps que l'acide carbonique au fur et à mesure qu'ils apparaissent, on ne saurait invoquer une telle origine.

Voici comment on a procédé : on faisait fermenter rapidement, à une très basse pression, la matière sucrée avec la levûre, et, parallèlement, on mettait dans un appareil

---

([1]) Boussingault, *Agronomie*, t. V.

semblable la même quantité de levûre délayée dans le même volume d'eau. Dans les deux cas, l'ébullition avait lieu à la même pression, à la même température, pendant des temps égaux. On dosait ensuite la glycérine dans le liquide où le sucre avait été détruit par la fermentation et dans le liquide ayant uniquement reçu de la levûre.

En effet, M. Pasteur a vu que la levûre seule fournit de la glycérine, mais toujours en moindres quantités qu'alors qu'elle est mêlée au sucre, de sorte que, pour avoir le poids réel de la glycérine venant de la matière sucrée, il faut en retrancher celui qui est attribuable à la levûre ayant concouru à la fermentation. Voici le résultat des deux opérations:

I. Mis à fermenter :

Sucre	15^{gr}
Levûre	30^{gr}
Eau	300^{cc}

Liquide entretenu en ébullition à la température de 41°.

En deux heures, le sucre avait disparu.

On a retiré, après la fermentation: glycérine, $0^{gr},708$.

30^{gr} de la même levûre ont été délayés dans 300^{cc} d'eau entretenus en ébullition à la température de 41° pendant deux heures; on en a extrait :

	gr
Glycérine	0,335
Glycérine dosée dans le liquide sucré fermenté	0,708
Glycérine attribuable au sucre	0,373
Pour 100^{gr} de sucre, glycérine formée	2,5

II. Mis à fermenter:

Sucre	15^{gr}
Levûre	30^{gr}
Eau	300^{cc}

Entretenus en ébullition à la température de 40°. Le sucre a disparu en trois heures.

Retiré après fermentation :

	gr
Glycérine......................	0,63
Cendres laissées après combustion ..	0,01
Glycérine exempte de cendres......	0,62

30gr de la même levûre, délayés dans 300cc d'eau. On a entretenu l'ébullition à la température de 40° pendant trois heurés.

On a retiré du liquide :

	gr
Glycérine......................	0,21
Cendres restées après la combustion.	0,02
Glycérine exempte de cendres......	0,19
Glycérine dosée dans le liquide après sucre fermenté................	0,62
Glycérine attribuable au sucre.....	0,43

Ces quantités de glycérine pour 100 de sucre sont comprises dans celles adoptées par M. Pasteur : 2,5 à 3,6 pour 100 de sucre ayant fermenté sous l'influence de la levûre de bière.

L'ensemble de ces expériences conduit à la conclusion que la glycérine et l'acide succinique apparaissent durant la fermentation rapide excitée par l'élévation de température, l'intervention d'une forte dose de levûre et dans une atmosphère raréfiée. Dans de telles conditions, il y aurait sans doute à se demander s'il ne se formerait pas en plus forte proportion les divers produits qui accompagnent généralement l'alcool dans la fermentation normale, tels que l'alcool méthylique, l'aldéhyde, etc. ; mais cette question restait en dehors du programme qu'on s'était tracé, cette communication ayant principalement pour objet d'exposer

un moyen de faciliter l'analyse des vins riches en matières sucrées, en signalant en même temps ce fait curieux d'une fermentation accomplie dans un liquide maintenu en pleine ébullition sous une pression assez faible pour que la chaleur n'altère pas l'organisme du ferment, tout en étant suffisante pour en expulser l'alcool et l'acide carbonique aussitôt qu'ils sont constitués.

DE LA RÈGLE EN FORME D'X ET EN PLATINE IRIDIÉ PUR A 10 POUR 100 D'IRIDIUM.

PAR MM. LE Dr O.-J. BROCH, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, ET STAS RAPPORTEUR.

INTRODUCTION.

L'an dernier nous avons prouvé que l'on peut se procurer industriellement le platine et l'iridium à l'état de pureté, allier ces deux métaux dans des rapports voulus et mettre ensuite l'alliage en œuvre sans altérer sensiblement la pureté initiale des métaux employés. Il n'y avait donc plus de motif pour retarder davantage l'exécution de la règle en X que, par sa décision du mois de mai 1876, le Comité international nous avait invités, MM. Broch, Sainte-Claire Deville et moi, à confier à M. Matthey, de Londres.

Nous avons, en conséquence, prié ce savant et dévoué métallurgiste de procéder à la confection d'une règle en X, destinée à servir au Comité de type et de terme de comparaison pour les propriétés physiques, mécaniques et métrologiques d'un mètre en X et en platine iridié pur à 10 pour 100 d'iridium.

En acceptant de se charger de la fabrication de cette

règle, M. Matthey a mis pour condition que nous lui prêterions notre concours pour l'aider à s'assurer de l'état de pureté des métaux préparés par lui et de la composition de l'alliage obtenu à l'aide de ces métaux. M. Sainte-Claire Deville et moi, nous avons accepté ces conditions.

DES MÉTAUX EMPLOYÉS.

Du platine.

A l'aide de l'une des méthodes exposées dans notre travail sur les types en platine et en iridium [1], M. Matthey, en se servant à cet effet d'une partie d'une même solution de chlorure platinique impur, a préparé deux échantillons A et B de platine pur, du poids de 35^{kg} environ chacun.

L'échantillon A, soumis à l'analyse séparément à Paris par M. Sainte-Claire Deville, avec le concours de M. Clément, et à Bruxelles par moi, avec le concours de M. Rommelaere, a donné les résultats concordants suivants :

Platine	99,892
Rhodium	0,065
Iridium	0,029
Perte	0,014
	100,000

Tous les métaux ont été dosés directement. Le platine était si parfaitement privé de fer, qu'il nous a été impossible d'en découvrir la moindre trace en opérant sur 10^{gr} de métal.

---

[1] *Voir aux Procès-verbaux des séances de* 1878 *du Comité international des Poids et Mesures.* Paris, 1879.

L'échantillon B, analysé dans les mêmes conditions, a donné :

Platine	99,890
Rhodium	0,070
Iridium	0,023
Perte	0,017
	100,000

De l'iridium.

Pour se procurer l'iridium nécessaire à la préparation de l'alliage, M. Matthey n'a suivi aucune des méthodes décrites dans notre travail sur les types. Ayant fait, pour servir à des essais de confection de règles en X et de kilogrammes, de très grandes quantités d'alliage de platine et d'iridium à l'aide de métaux amenés déjà à un grand état de pureté, mais ayant pris accidentellement du fer, et voulant utiliser ces matériaux précieux sans séparer d'une manière complète le platine de l'iridium, il a eu recours à une méthode de purification qui a laissé une notable quantité de platine dans l'iridium produit. On le conçoit, ce mode de procéder ne présente aucun inconvénient au point de vue de la fabrication de l'alliage, mais il constitue une grande difficulté pour se procurer de l'iridium platinifère homogène de composition.

Pour obtenir ce résultat, M. Matthey a été obligé de soumettre le gris d'iridium produit à des tamisages répétés, jusqu'à ce que l'analyse du mélange nous ait fourni des résultats constants. Si notre travail a été augmenté de ce chef dans une notable proportion, nous avons eu en revanche la satisfaction de nous assurer de la grande exactitude à laquelle on peut arriver dans l'analyse d'un gris d'iridium platinifère.

Cette analyse, exécutée à Paris par M. Sainte-Claire

Deville, avec le concours de M. Clément, et à Bruxelles par moi, avec le concours de M. Rommelaere, a fourni les résultats concordants suivants :

Iridium	91,100
Platine	8,480
Rhodium	0,122
Ruthénium	0,120
Fer	0,042
Perte	0,136
	100,000

Le mélange ne renferme donc que $\frac{28}{10000}$ de matières étrangères à l'iridium et au platine, et, lors de la préparation de l'alliage, la majeure partie du ruthénium, soit $\frac{12}{10000}$, peut s'oxyder et se volatiliser ainsi. En tout cas, en supposant, ce qui est contraire à notre expérience, que tous les métaux étrangers au platine et à l'iridium restent dans l'alliage, l'emploi de l'iridium platinifère pour la fabrication de l'alliage ne peut y amener au maximum que le $\frac{1}{10}$, soit $\frac{28}{100000}$ de matières étrangères.

De la fabrication de l'alliage.

Pour la fabrication de l'alliage, M. Matthey s'est servi de la masse de platine indiquée par la lettre A. Il a mis en œuvre $18015^{gr},650$ de ce métal, qu'il a mêlés à une quantité d'iridium platinifère telle que 100000^{p} du mélange continssent 1025^{p} d'iridium pur ; l'excès de 0,0025 de ce métal a été ajouté pour compenser la perte d'iridium qui s'opère par l'oxydation de ce métal et la volatilisation de l'oxyde lors de la fabrication de l'alliage, des refontes, des chauffes et des décapages auxquels on est obligé de le soumettre pour obtenir la répartition parfaite des deux métaux et la séparation du fer apporté pendant le travail.

L'analyse nous a prouvé qu'un alliage refondu *trois fois*

et laminé après chaque refonte peut manquer d'homogénéité au point de contenir dans certaines parties 0,002 d'iridium de plus que dans d'autres parties. En n'opérant qu'une *seule* fonte, l'écart peut s'élever à 0,006, c'est-à-dire au triple et au delà du double de la tolérance fixée par nous, de commun accord avec M. Matthey.

Pour se mettre à l'abri de ce grave inconvénient, M. Matthey a eu recours au moyen qu'il a pratiqué pour obtenir l'homogénéité de composition du gris d'iridium platinifère. A cet effet, les deux métaux, après avoir été pesés, ont été divisés en quatre parties égales. Chaque partie de platine et d'iridium a été mêlée d'abord à la main aussi exactement que possible. En opérant en vase clos, on a fait passer ensuite un grand nombre de fois le mélange au travers d'un tamis de soie très fin. Amené à cet état, la poudre, préalablement comprimée, a été soumise à la fusion dans une cavité arrondie creusée dans un bloc de chaux pure. Cette cavité avait $13^{cm},75$ de diamètre sur 10^{cm} de profondeur. Après le refroidissement, effectué très lentement, le culot avait exactement le diamètre de la cavité et une hauteur de $7^{cm},50$. Ce culot, convenablement décapé à l'acide chlorhydrique dilué, pour lui enlever la chaux adhérente, a été chauffé au blanc, dans un moufle de platine, puis forgé sous des marteaux-pilons puissants, en prenant la précaution de maintenir ceux-ci dans un état de poli parfait, en les frottant à l'aide d'une peau couverte de blanc d'Espagne.

La barre ainsi obtenue, amenée à des dimensions convenables, a été passée au travers de laminoirs également bien polis et entretenus dans cet état. La lame a été découpée à la presse hydraulique en petits fragments ; ceux-ci ont été maintenus pendant *trois heures* dans un bain de bisulfate de potasse chauffé au rouge dans un bassin rectangulaire de platine et fermé à l'aide d'un couvercle de même métal.

Le platine iridié, ainsi décapé, a été lavé à l'eau bouillante d'abord, et traité ensuite à l'acide chlorhydrique dilué au dixième et bouillant.

Dans le but d'obtenir une homogénéité complète de composition de l'alliage, homogénéité qu'il est si difficile de réaliser si l'on ne prend pas des soins exceptionnels, M. Matthey a répété, *à trois reprises différentes,* les opérations que nous venons de décrire; ainsi il a, à trois reprises, refondu, forgé, laminé, décapé au bisulfate et à l'acide chlorhydrique le platine iridié produit à la première fonte, en s'abstenant toutefois de soumettre au laminage le barreau obtenu par le forgeage du culot décapé de la troisième refonte.

Avant d'exécuter le forgeage définitif du culot, M. Matthey en a fait détacher, à la presse hydraulique, une petite partie en trois endroits différents, qu'il nous a envoyée sous la forme de trois lingotins prismatiques, forgés et cotés 1, 2, 3, pour en mesurer le poids spécifique.

Après avoir déterminé ce poids spécifique et avoir constaté, ainsi que nous l'exposerons plus loin, qu'il est conforme à celui de nos règles rectangulaires, on a commencé le forgeage du culot. Ce forgeage a été exécuté avec toutes les précautions possibles, pour éviter l'action et la pénétration du fer, jusqu'à ce que le barreau eût exactement 45^{mm} de côté.

Arrivé à ces dimensions, un des bouts a été arrondi *par le forgeage, effectué à la chaleur blanche,* jusqu'à ce qu'il eût 42^{mm} de diamètre sur 125^{mm} de longueur. Ce bout arrondi a été séparé, à la presse hydraulique, de la barre carrée, et mis sur la machine à raboter. Il a été ensuite fixé sur le tour pour lui donner un diamètre égal d'environ 40^{mm} sur toute sa hauteur. Le cylindre ainsi tourné a été divisé au tour en trois tronçons, cotés 0, 1 et 2, aussi égaux que possible. Les tournures qui en sont provenues ont été réservées pour être soumises par nous à l'analyse.

Ces trois tronçons de cylindre devaient nous servir à mesurer le poids spécifique de l'alliage de la barre et à étudier en même temps l'influence de la frappe sur le poids spécifique du platine iridié forgé. On verra plus loin que jamais effort plus considérable n'a été tenté pour se renseigner sur l'état physique et l'homogénéité chimique d'un alliage.

La barre dont la partie cylindrique a été détachée a été introduite dans un tube épais en platine, renfermé lui-même dans un second tube en argile réfractaire, chauffé au blanc, dans un fourneau alimenté par de l'huile lourde de houille, afin de soustraire le platine iridié à l'influence de l'oxyde de fer qui existe dans l'atmosphère des foyers ordinaires, et même des moufles en argile réfractaire. Lorsque sa température fut assez élevée pour permettre un forgeage *facile*, on l'a amené, par des frappes et des chauffes successives, à une longueur de 103^{cm} sur $25^{mm},5$ de côté. Il a fallu un travail continué pendant quatorze heures pour ramener la barre à ces dimensions. On conçoit qu'un forgeage qui a exigé un temps si long ait nécessité des précautions exceptionnelles indiquées ci-dessus pour soustraire le platine iridié aux poussières métalliques suspendues dans l'atmosphère des ateliers.

Dans cet état, elle a été placée sur la machine à raboter, pour lui donner la forme en X. Le rabotage a exigé un travail continu de vingt-huit jours, commencé à 6^h du matin, interrompu seulement à 10^h du soir, soit seize heures par jour, et en tout 448 heures.

Au commencement de l'opération du rabotage, les copeaux détachés avaient toute la longueur de la barre, 5^{mm} de largeur et en moyenne $0^{mm},4$ d'épaisseur. A mesure qu'on avançait dans l'opération, l'épaisseur des copeaux a diminué. M. Matthey nous en a envoyé, vers la fin, dont l'épaisseur n'atteignait que $0^{mm},02$ à $0^{mm},03$. Une partie des copeaux, dont l'épaisseur était comprise entre $0^{mm},4$ et

$0^{mm},5$, nous a été adressée par M. Matthey, pour mesurer le poids spécifique de l'alliage et pour les soumettre à l'analyse.

Lorsque le rabotage était sur le point d'être terminé, M. Matthey s'est aperçu que sur le côté de l'un des bouts de la règle il existait une fissure de quelques millimètres de longueur et provenant d'un coup de rabot.

En portant au rouge, à l'aide d'un chalumeau oxhydrique, la température de la règle sur toute sa longueur, il a fondu et soudé, à l'aide du chalumeau oxhydrique, la partie de l'alliage présentant cette fissure, et il a ensuite terminé le rabotage.

Avant d'être soumise à cette opération, la barre pesait 15500^{gr}. Après le rabotage, la règle en X, dans l'état où elle a été envoyée à MM. Brunner, à Paris, pour être finie, pesait 3584^{gr}. Le rabotage de la barre a donc produit 11916^{gr} de copeaux, en tenant compte des déchets.

Du poids spécifique de l'alliage forgé.

Nous avons dit plus haut que M. Matthey, avant de soumettre à un forgeage définitif le culot refondu pour la troisième fois, en a détaché trois parties qu'il nous a envoyées sous la forme de trois lingotins prismatiques. Ces trois lingotins, après avoir été parfaitement décapés, présentaient quelques petites cavités ouvertes, preuve évidente de l'état légèrement bulleux de l'alliage. Nous les mettons sous les yeux du Comité.

Poids spécifique des trois lingotins.

La mesure de leur poids spécifique a donné les résultats suivants :

Lingotin n° 1 (¹).

Poids dans l'air à 19° et $H_0 - \frac{3}{8}f = 752^{mm},35$.... $178^{gr},545$
Perte de poids dans l'eau à 18°,8............... $8^{gr},275$

d'où

$$D_0 = 21,530.$$

Lingotin n° 2 (¹).

Poids dans l'air à 19° et $H_0 - \frac{3}{8}f = 752^{mm},35$... $246^{gr},0605$
Perte de poids dans l'eau à 18°,8.............. $11^{gr},4100$

d'où

$$D_0 = 21,536.$$

Lingotin n° 3 (¹).

Poids dans l'air à 19° et $H_0 - \frac{3}{8}f = 752^{mm},35$.... $206^{gr},8495$
Perte de poids dans l'eau à 18°,8.............. $9^{gr},5830$

d'où

$$D_0 = 21,538.$$

La moyenne de ces trois résultats est

$$D_0 = 21,535.$$

Le poids spécifique moyen des bouts détachés de nos deux règles rectangulaires est

$$D_0 = 21,523.$$

Poids spécifique des tronçons de cylindre détachés de la barre amenée à 45^{mm} de côté.

Les tronçons de cylindre cotés 0, 1 et 2, amenés par le tour au diamètre de 40^{mm}, étaientdestinés à nous renseigner sur le poids spécifique de l'alliage forgé et soumis ensuite à la frappe.

(¹) Extrait du Registre (XVIII, p. 56) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

M. Matthey, voulant se servir de ces cylindres pour la confection de kilogrammes de même alliage que la règle type du Comité, a pris les dispositions suivantes, afin de mettre ces cylindres à l'abri de déformations lors de leur frappe au balancier. A cet effet, il a construit une virole de 150^{mm} de diamètre et de 50^{mm} de hauteur. Cette virole était formée de deux anneaux concentriques, l'un extérieur en *fer doux*, le second intérieur en *acier fondu*. Le diamètre de la virole interne est de 100^{mm}. Au centre de cet anneau d'acier se trouvait une cavité très légèrement conique et parfaitement polie, de 40^{mm} sur $40^{mm},5$ de diamètre, devant recevoir le cylindre à soumettre à la frappe.

Lors de la frappe, cette virole reposait sur un coin envirolé. La virole de ce coin, *en acier non trempé*, avait 107^{mm} de diamètre sur 40^{mm} de hauteur, et le coin lui-même, en *acier trempé*, avait 75^{mm} de diamètre sur 40^{mm} de hauteur. Ce coin était muni, au centre, d'un cylindre ayant exactement 40^{mm} de diamètre sur 2^{mm} de hauteur, parfaitement dressé, poli et servant de tas de frappe.

Le coin employé au frappage était identique au précédent, sauf la hauteur du cylindre, très légèrement conique, en acier trempé et poli, qui avait 10^{mm} de hauteur.

Les cylindres, après avoir été tournés de manière à pénétrer facilement dans la cavité légèrement conique de la virole, furent successivement soumis à la frappe d'un balancier dont chaque coup équivalait à une pression de 110000^{kg}.

Le cylindre désigné par le n° 0 a reçu dix coups, le cylindre n° 1 a reçu vingt coups et le cylindre n° 2 en a reçu trente.

M. Matthey nous a adressé les cylindres dans cet état. Leurs surfaces planes avait le poli des plans d'acier, et l'on apercevait manifestement sur leur circonférence le poli de

la virole dans laquelle ils avaient été soumis à cette énorme pression.

Après un lavage à l'alcool et un décapage à l'acide chlorhydrique dilué au dixième contenant de l'iodhydrate d'ammoniaque, nous en avons mesuré le poids spécifique. Ces opérations ont fourni les résultats suivants :

Cylindre coté 0 (¹).

Poids dans l'air à 19°,8 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 752^{mm},15$.	1146^{gr},3759
Perte de poids dans l'eau à 16°,9..............	53^{gr},0950

d'où

$$D_0 = 21,5508.$$

L'opération ayant laissé quelques doutes sur la lecture des poids, nous avons procédé à une nouvelle détermination, qui a donné :

Poids dans l'air à 21°,9 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 751^{mm},30$.	1146^{gr},3805
Perte de poids dans l'eau à 15°,6..............	53^{gr},0970

d'où

$$D_0 = 21,5540.$$

Cylindre coté 1 (¹).

Poids dans l'air à 20°,1 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 752^{mm},15$.	1148^{gr},5381
Perte de poids dans l'eau à 15°,7..............	53^{gr},1991

d'où

$$D_0 = 21,5528.$$

Cylindre coté 2 (¹).

Poids dans l'air à 20°,1 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 752^{mm},15$..	1149^{gr},791
Perte de poids dans l'eau à 15°,9..............	53^{gr},255

d'où

$$D_0 = 21,5531.$$

Nous avons constaté que, dans la mesure du poids spéci-

(¹) Extrait du Registre (XVIII, p. 60) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

fique du platine iridié, l'erreur commise ne dépasse pas ± 0,002, soit deux unités dans la troisième décimale, et, les différences entre les résultats obtenus n'excédant pas cette limite, nous sommes autorisés à dire que le poids spécifique des trois cylindres est identique et, en moyenne, égale

21,5530.

Le chiffre le plus élevé auquel nous sommes arrivés par la frappe de l'un des bouts de nos règles rectangulaires est

21,557.

Poids spécifique des copeaux de rabotage de la barre.

Après avoir découpé les copeaux à $0^m,05$ de longueur, et après les avoir lavés à l'alcool et décapés à l'acide chlorhydrique dilué au dixième, mêlé d'iodhydrate d'ammoniaque, nous avons mesuré le poids spécifique par la méthode que nous avons décrite dans notre Rapport sur les types pour l'iridium porphyrisé. En voici les résultats :

1° *Copeaux bruts* (1).

Poids dans l'air à 21°,3 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 748^{mm},78$..	$270^{gr},806$
Perte de poids dans l'eau à 20°,8.............	$12^{gr},542$

d'où

$$D_0 = 21,538.$$

2° *Culot brut de fonte des copeaux précédents* (1).

Poids dans l'air à 20°,3 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 74^{mm},255$..	$268^{gr},782$
Perte de poids dans l'eau à 21°...............	$12^{gr},444$

d'où

$$D_0 = 21,548.$$

(1) Extrait du Registre (XVIII, p. 57) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

Soit en centièmes :

	Copeaux du rabotage (¹).		Tournures des cylindres (¹).	
	I.	II.	I.	II.
Iridium......	10,1496	10,1560	10,151	10,121
Fer.........	0,0420	0,0350	0,032	0,020
Ruthénium...	0,0180	0,0170		
Rhodium....	0,0380	0,0380		
Platine......	89,6300	89,7540 (²)		
Perte........	0,1224			
	100,0000	100,0000		

Il résulte de ces analyses que l'alliage contient en moyenne 10,1444 d'iridium pour 100, avec un écart moyen de 0,000175 et un écart des extrêmes de 0,000350. Nous croyons devoir attribuer ces différences, très insignifiantes d'ailleurs, à des erreurs d'analyse, quoique nous admettions cependant qu'il existe une difficulté extrême à réaliser une homogénéité absolue d'un alliage préparé en grand. En admettant 10,1444 d'iridium pour 100 d'alliage, on trouve que le platine et l'iridium y sont contenus dans le rapport de 9000 de platine à 1018 d'iridium. Ayant fixé la tolérance de ce rapport à 0,0025, nous devons conclure que la composition du platine iridié de notre règle en X type est comprise strictement dans la limite de tolérance convenue entre M. Matthey et nous.

En examinant le contenu de l'alliage en fer, en ruthénium et en rhodium, nous constatons avec une vive satisfaction que la quantité de ces trois métaux est de beaucoup au-dessous des tolérances fixées par nous. En ce qui concerne le fer, ce contenu est, dans l'alliage de la règle, $\frac{38}{100}$ et, dans l'alliage des cylindres, $\frac{26}{100}$ de la limite de la tolérance de $\frac{1}{1000}$; pour le ruthénium et le rhodium, ce contenu n'atteint

(¹) Extrait du registre (XVIII, p. 57) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

(²) Platine déterminé par différence.

que $\frac{20}{100}$ des tolérances fixées. Nous n'hésitons pas à le dire, il est difficile de se figurer qu'il soit possible d'atteindre dans un atelier un tel état de pureté pour des métaux de cette nature, surtout lorsqu'il s'agit de soumettre l'alliage à des actions mécaniques qui l'exposent à s'emparer du fer des appareils.

Nous ferons remarquer que les copeaux du rabotage renferment à peu près le double du fer des tournures des cylindres. Ce fait est d'accord avec ce que nous avons observé dans notre travail sur les types.

Ainsi, sous tous les rapports, l'alliage de la règle est conforme aux conditions convenues, et nous sommes heureux de pouvoir dire que M. Matthey a rempli ses engagements avec un succès qui dépasse toutes les espérances.

Nous pourrions terminer ici notre Rapport et nous borner à demander au Comité de décider dans quelles conditions s'effectuera le tracé de la règle que M. Matthey a envoyée à MM. Brunner pour le finissage; mais nous avons encore deux autres points à traiter, excessivement importants au point de vue de l'exécution des règles en X et de la fonte de l'alliage.

De l'altération qu'éprouve le platine iridié pur par l'étirage au travers de filières d'acier.

Après avoir confectionné une règle en X par voie de rabotage et avoir constaté les difficultés que présente ce mode d'exécution, M. Matthey fit, d'après le conseil de l'un de nous, l'essai consistant à combiner l'étirage avec le rabotage. A cet effet, M. Matthey confectionna par voie d'étirage deux moitiés d'une règle en X, ayant des épaisseurs suffisantes pour être réduites ensuite, par le rabotage, aux dimensions de la règle. Ces deux moitiés furent soudées autogéniquement par le milieu. L'opération réussit parfaitement. La règle fut mise sur la machine à raboter et

amenée aux dimensions voulues. Lorsque le rabotage fut terminé, on s'aperçut que le plan destiné à recevoir les traits limitatifs et les traits auxiliaires du mètre présentait un grand nombre de raies longitudinales, dans le sens de l'étirage; de plus, le milieu du plan correspondant aux parties soudées ensemble offrait une ligne d'un noir bleuâtre, dans laquelle on remarquait même une fissure. M. Matthey nous ayant expédié la règle, nous constatâmes que la coloration noir bleuâtre de la ligne était due à de l'oxyde ferroso-ferrique. En effet, cette coloration a disparu en grande partie par l'action d'un mélange d'acides chlorhydrique et iodhydrique, avec production de chlorure ferreux. Les fissures s'étaient ainsi élargies.

Le procédé de l'étirage suivi du rabotage était donc inapplicable, et la règle dut être rebutée. Mais, pour tout dire, l'essai eut un autre résultat fort fâcheux et qui a occasionné non seulement des pertes d'argent, mais des pertes de temps.

L'alliage de la règle et les copeaux de rabotage avaient donc pris du fer lors de l'étirage. Dans l'espoir d'enlever ce fer, M. Matthey eut recours à l'action du bisulfate de potasse, qui réussit si merveilleusement à priver les copeaux de rabotage du fer qu'ils ont pris pendant cette opération. Après ce décapage énergique, il refondit de nouveau tout l'alliage qui était destiné à la confection de trois règles et de trois kilogrammes. Après la refonte, M. Matthey nous envoya trois échantillons sous la forme de cylindres et du poids de 1200^{gr} environ chacun. Nous avions soumis à l'analyse l'alliage avant d'avoir subi l'opération de l'étirage. Il contenait, d'après l'analyse de l'un de nous, 0,00072, et, d'après l'analyse de l'autre, 0,00078 de fer. L'alliage étiré, décapé et refondu, contenait 0,00200 de fer, c'est-à-dire une quantité *triple*, et cependant, lors de la refonte, M. Matthey l'avait soumis à un affinage tellement énergique, que le creuset de chaux dans lequel l'opération avait

été exécutée était complètement noirci et corrodé par le ferrite de chaux qui s'était produit.

Le contenu en fer, double de la tolérance fixée par nous, rendit l'emploi de l'alliage impossible pour la confection de règles et de kilogrammes, et M. Matthey fut donc forcé de recommencer la purification des métaux, ce qui occasionna un long retard.

Les résultats que nous venons d'exposer confirment ceux que nous avons signalés dans notre travail sur les types, et prouvent d'une manière indiscutable que l'opération de l'étirage introduit des quantités notables de fer dans le platine iridié et qu'on ne peut pas recourir à ce mode d'exécution de règles en X lorsqu'on veut conserver intacte la pureté initiale de l'alliage. L'étirage expose le fabricant à dépasser la limite de tolérance fixée pour le fer et rend impossible la régénération des copeaux et leur réemploi pour des fontes nouvelles.

De la possibilité d'atteindre par des petites fontes à l'identité de composition du platine iridié.

La Commission internationale de 1872 a décidé qu'on fabriquera les règles avec le lingot provenant d'une coulée unique, que la matière du kilogramme international sera la même que celle du mètre international, et qu'elle sera fondue et coulée en un seul cylindre. L'an dernier, M. Matthey et son associé, M. Sellon, nous ont déclaré qu'ils sont en état d'opérer une fonte en platine iridié sur un poids de 250^{kg} à 300^{kg}. En se disant prêt à en prendre l'engagement, M. Matthey nous a fait remarquer qu'il ne voyait pas de motif de compliquer l'opération de la fonte par cette difficulté. Ayant exprimé nos doutes sur le fondement de cette opinion, M. Matthey a pris le parti de résoudre la question par l'expérience.

Il a fait trois fontes successives : la première et la

[illegible] platine et le même iridium ; la [illegible] platine, celui que nous avons dési- [illegible] B, et le même iridium. L'exposé [illegible] d'entrer se rapporte à la première [illegible] à faire connaître les résultats constatés [illegible] la troisième fonte.

Deuxième fonte.

[illegible] la deuxième fonte, M. Matthey a pris [illegible] d'un mélange de gris de platine A et d'iridium [illegible] 1025 d'iridium sur 10000 de matière. Afin d'ob- [illegible] la répartition aussi complète que possible des deux [illegible] dans la massse, il a procédé comme nous l'avons [illegible] ci-dessus.

Le mélange comprimé a été fondu, et le culot, forgé, laminé, décapé et refondu à trois reprises, ainsi qu'il est exposé plus haut, a été forgé de nouveau. Arrivé à cet état, M. Matthey a détaché du barreau deux parties qu'il nous a envoyées pour en prendre le poids spécifique et les soumettre à l'analyse.

Poids spécifique des deux parties détachées du barreau.

Par le forgeage on avait donné à l'alliage détaché la forme prismatique. L'alliage paraissait tout à fait sain. Les prismes ont donné les résultats suivants [1] :

Poids dans l'air à 18°,2 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 755^{mm},04$ . . . $612^{gr},624$
Perte de poids dans l'eau à 14°,0 . . . . $28^{gr},391$

d'où

$$D_0 = 21,546,$$

qui est le poids spécifique trouvé par nous pour le platine iridié pur à 10 pour 100.

---

(1) Extrait du Registre (XVIII, p. 71) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

M. Matthey ayant soumis au rabotage la barre provenant du forgeage du barreau, on a détaché un bout de la règle en X, produite lorsque l'opération du rabotage était terminée et qu'il ne restait plus qu'à soumettre la règle au finissage.

La mesure du poids spécifique de ce bout, qui est d'une blancheur remarquable, a donné les résultats suivants [1] :

Poids dans l'air à $14^{\circ},8$ et $H_0 - \frac{3}{8}f = 760^{mm},02$.... $448^{gr},7500$
Perte de poids dans l'eau à $14^{\circ},8$.............. $20^{gr},7878$

d'où

$$D_0 = 21,5524.$$

Le forgeage soigneux auquel le barreau a été soumis pour l'amener à $25^{m},5$ de côté a donc augmenté son poids spécifique de 0,0064.

Mais les trois tronçons de cylindre détachés de la première barre donnent

$$D_0 = 21,5530.$$

On doit donc conclure à l'identité de poids spécifique des deux barres, faites à l'aide de fontes séparées, mais avec une partie des mêmes métaux.

De la composition de l'alliage de la deuxième fonte.

L'analyse faite par M. Sainte-Claire Deville, avec le concours de M. Clément, des parties détachées du barreau qui a servi au forgeage de la barre a donné les résultats suivants [2] :

---

(1) Extrait du Registre (XVIII, p. 71) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

(2) Extrait du Registre (XVIII, p. 69) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

Iridium	0,507300
Fer	0,000675
Ruthénium	0,000700
Rhodium	0,002200
Platine	4,487500
Perte	0,001625
	5,000000

ou en centièmes :

Iridium	10,1460
Fer	0,0135
Ruthénium	0,0140
Rhodium	0,0440
Platine	89,7500
Perte	0,0325
	100,0000

En ce qui concerne l'iridium et le platine, ces résultats concordent absolument avec ceux fournis par l'analyse des copeaux du rabotage de la première barre. Ils confirment l'observation que nous avons faite, que la quantité du fer s'élève à mesure qu'on soumet l'alliage à des actions mécaniques en contact avec l'acier.

Somme toute, il y a indubitablement identité de composition et de poids spécifique dans l'alliage fait avec les mêmes matériaux soumis séparément à la fonte.

Troisième fonte.

M. Matthey a fait sa troisième fonte en employant le platine B et une partie de l'iridium qui a servi pour les deux fontes précédentes. Il a opéré sur 16 540^{gr},300.

Il nous a envoyé deux parties, détachées à la presse hydraulique, du barreau provenant du forgeage du culot de la troisième refonte. Par le forgeage on leur avait donné la forme prismatique. Nous en avons mesuré le poids spécifique et nous avons obtenu les résultats suivants [1] :

---

[1] Extrait du Registre (XVIII, p. 71) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

Poids dans l'air à 17°,4 et $H_0 - \frac{3}{8}f = 752^{mm},54$... 575gr,484
Perte de poids dans l'eau à 16°,0.................. 26gr,664

d'où

$$D_0 = 21,546.$$

Ce poids spécifique est identique à celui fourni par les deux prismes forgés avec l'alliage de la deuxième fonte.

Pendant qu'on exécutait le rabotage de la barre, M. Matthey nous a envoyé une partie des copeaux qu'on en détachait. Ayant pris leur poids spécifique, nous avons trouvé les résultats suivants (¹) :

Poids dans l'air à 14°,5 et $H_0 - \frac{3}{8} = 762^{mm},57$.... 313gr,2286
Perte de poids dans l'eau à 14°,1................ 14gr,5106

d'où

$$D_0 = 21,5529,$$

qui est le poids spécifique moyen des cylindres détachés du barreau obtenu à l'aide du forgeage du culot de la première fonte.

Composition de l'alliage de la troisième fonte.

L'analyse de l'alliage, faite à Paris par M. Sainte-Claire Deville, avec le concours de M. Clément, et à Bruxelles par M. Stas, avec le concours de M. Rommelaere, a fourni les résultats suivants (²) :

Analyse de M. Sainte-Claire Deville.		Analyse de M. Stas.	
Iridium.......	0,57354	Iridium.......	0,50550
Fer.........	0,00032	Fer..........	0,00070
Ruthénium....	0,00070	Ruthénium....	0,00038
Rhodium....	0,00210	Rhodium.....	0,00312
Platine......	5,07490	Platine........	4,48790
Métaux obtenus.	5,65156	Perte..........	0,00240
Alliage employé.	5,65400	Alliage employé.	5,00000

(¹) Extrait du Registre (XVIII, p. 82) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

(²) Extrait du Registre (XVIII, p. 69) du laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, à l'École Normale supérieure.

ou en centièmes :

Iridium	10,144	Iridium	10,1100
Fer	0,0056	Fer	0,0140
Ruthénium	0,012	Ruthénium.....	0,0076
Rhodium	0,037	Rhodium	0,0624
Platine	89,758	Platine	89,7580
	99,9566	Perte	0,0480
			100,0000

Le poids de l'iridium obtenu par chacun de nous est le même à 0,0003 près et identique au poids de l'iridium de l'alliage de la première et de la deuxième fonte.

M. Matthey a prouvé ainsi la possibilité d'atteindre par de petites fontes à l'identité de composition du platine iridié. Nous sommes en droit d'affirmer aujourd'hui qu'il en est du platine et de l'iridium comme de l'or et du cuivre. L'alliage de ces métaux à 10 pour 100 ne se liquate pas. Il est possible d'obtenir le titre qu'on veut avec une exactitude très grande, pourvu que l'on prenne les précautions nécessaires pour réaliser l'homogénéité de l'alliage par un mélange méthodique des métaux pulvérulents et que l'on soumette ensuite l'alliage à trois refontes successives, comme M. Matthey a eu soin de le pratiquer.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Si, après le long exposé que nous avons fait l'an dernier à cette même époque, il a pu rester des doutes dans l'esprit de quelques personnes sur la scrupuleuse exactitude des conclusions que nous avons déduites de nos travaux, ces doutes doivent cesser aujourd'hui en présence de la règle en X confectionnée, par voie de rabotage, en platine iridié strictement conforme aux conventions que nous avons faites avec M. Matthey, et du reste réalisées déjà complètement pour l'alliage des règles rectangulaires et des kilogrammes types du Comité international.

Les métaux mis en œuvre et l'alliage qui est résulté de leur emploi offrent un degré de pureté tel, que la quantité de métaux étrangers ne s'élève pour l'un d'eux qu'à 0,4 et pour les autres qu'à 0,2 de la tolérance fixée. Enfin le rapport de l'iridium au platine est si strictement dans les limites de la tolérance fixée, que l'alliage est au titre droit, à la moitié de la tolérance de 0,0025.

M. Matthey a réalisé ce résultat inattendu dans trois fontes successives, et il a prouvé de cette manière, et contrairement à notre opinion première, qu'on peut atteindre à une identité de composition par des fontes séparées.

La métallurgie des métaux de la mine de platine a fait ainsi non seulement un progrès considérable, mais elle a subi une transformation complète par les travaux accomplis en commun. Les investigations longues et minutieuses que nous avons été obligés d'instituer nous ont permis de nous fixer sur le degré d'exactitude auquel on peut atteindre dans l'analyse d'un platine, d'un iridium ou d'un platine iridié donné. Sans vouloir prétendre qu'avec une grande habitude on peut se mettre entièrement à l'abri des causes d'erreur et arriver à un résultat absolument exact, nous nous croyons autorisés à affirmer que l'exactitude de nos résultats dépasse et de *beaucoup* les limites de tolérance que nous avons fixées.

Les méthodes d'analyse employées par nous sont comparables pour leur exactitude aux procédés pratiqués dans les monnaies pour déterminer le titre d'un alliage d'or ou d'argent. Désormais, on pourra fixer pour le platine iridié la tolérance de titre des monnaies.

Le procédé de confection d'une règle par voie d'étirage au travers de filières d'acier, suivi même d'un rabotage des surfaces, introduit dans l'alliage des quantités de fer telles, que la composition de l'alliage est, en ce qui concerne le fer, en dehors des tolérances que nous avons fixées, et

[illegible] perdus tout aussi bien l'al- [illegible] du rabotage.

[illegible] règle par voie de rabotage est indus- [illegible]. Mais, il ne faut pas se le dissimuler, [illegible] coûteux ; il exige des soins continus [illegible] de l'opération et, malgré la surveil- [illegible] expose, au moindre dérangement de [illegible] rabot à pénétrer dans l'alliage et à produire [illegible] de matière. Une règle qui est sur le point [illegible] peut être ainsi mise hors d'état de servir. [illegible] inconvénient incontestable, le procédé du rabo- [illegible] seul connu actuellement pour exécuter une règle [illegible] altérer la pureté initiale de l'alliage.

La règle que nous avons l'honneur de présenter au Comité a été exécutée exclusivement par la voie du rabotage : elle a été finie par MM. Brunner. Il ne reste plus qu'à la tracer.

Nous demandons au Comité de fixer les conditions dans lesquelles ce tracé s'effectuera. Nous lui proposons, toutefois, de confier cette opération à MM. Brunner, en les priant d'exécuter ce tracé d'après un mètre qui a une origine authentique.

L'exposé dans lequel nous venons d'entrer montre la part considérable prise par M. Matthey à l'œuvre que nous avons poursuivie ensemble sans relâche. Nous croyons remplir un strict devoir en proposant au Comité international de voter des remercîments à cet industriel savant, dévoué et si complètement désintéressé, et d'exprimer à M. Rommelaere et à M. Clément toute sa satisfaction pour le concours dévoué et intelligent qu'ils nous ont prêté.

LES SOURCES THERMALES DE LA CHAINE DU LITTORAL DU VENEZUELA (AMÉRIQUE MÉRIDIONALE);

Par M. BOUSSINGAULT.

La chaîne littorale s'étend, à l'ouest, depuis le cerro de Avila jusqu'à Nueva Valencia, où elle se confond avec une ramification de la Cordillère orientale des Andes. Parallèlement, une ligne de montagnes peu élevées limite au sud les plaines de l'Apure et de l'Orénoque. C'est à partir du groupe de collines de Higuerote que commencent les vallées d'Aragua, dont les eaux, n'ayant pas d'issue vers la mer, forment le grand lac de Tacarigua.

Le massif du littoral est constitué par le granit et le gneiss; on y connaît plusieurs sources thermales, dont les plus importantes par leur abondance et leur température sont celles d'Onoto, de Mariara, près de la ville de Maracay, et de las Trincheras, située à peu de distance de Valencia.

I. *Sources d'Onoto* (altitude 696^m). — L'eau sort du gneiss de trois bassins placés au même niveau et donne naissance au ruisseau de Aguas Calientes. J'ai trouvé la température de 44°, 5, un thermomètre à l'ombre marquant 30°.

L'eau n'avait pas d'odeur; les réactifs n'y occasionnèrent aucun précipité; 1^{lit}, évaporé à siccité, laissa un faible résidu siliceux ayant une réaction alcaline.

Du fond des bassins s'élevaient, par intermittences, des bulles de gaz azote. Le terrain environnant les sources est couvert de blocs de roches évidemment détachés du sommet de la Cordillère. Un de ces blocs granitiques, de forme hémisphérique, avait 9^m de circonférence; des fragments de gneiss, riches en grenat, sont épars dans la savane; au

sitio del cerro de la Preñada, cette roche, en place, renferme des amas d'un calcaire blanc saccharoïde.

II. *Sources de Mariara* (altitude 553^{m}). — Ces sources sont à quelques milles au nord-est de Maracay, près du hameau de Mariara, dans une sorte d'amphithéâtre en granit renfermant de longs cristaux de feldspath, mêlés à des lamelles de mica argentin; la roche est liée au gneiss et à un micaschiste abondant en grenats. Les pics dentelés, de formes bizarres, qui terminent le granit donnent un aspect singulier, on pourrait dire lugubre, à la localité nommée le Coin du Diable (Rincon del Diablo).

C'est dans cette enceinte que de plusieurs cavités surgit de l'eau à une température de 36° à 60°; son régime est assez fort pour donner naissance à la rivière de Aguas tibias. L'eau la plus chaude sort à la partie inférieure; le thermomètre s'y maintient à 64°; quand on vient de la recueillir, elle possède une odeur d'acide hydrosulfurique, qui se dissipe par le refroidissement au contact de l'air. Les réactifs y indiquent des traces de sulfates et de carbonates; évaporée, elle laisse un résidu siliceux ramenant au bleu le tournesol rougi par un acide. Du fond des *posos* d'où les sources apparaissent on voit sortir, toutes les deux ou trois minutes, une série de bulles de gaz azote.

L'eau de Mariara diffère donc de celle d'Onoto par une température notablement plus élevée, par la présence de l'acide sulfhydrique et, je dois ajouter, par ce fait curieux qu'il s'y développe, malgré une chaleur de 50° à 60°, deux plantes aquatiques, signalées par de Humboldt, l'une membraneuse, l'autre à fibres parallèles. La première rappelle l'*Ulva labyrinthiforma* de Vandelli, qu'on rencontre dans des sources chaudes de l'Europe.

III. *Sources de las Trincheras, près Nueva Valencia.* — Le lac de Tacarigua, dans la belle et fertile vallée d'Aragua, a 10 lieues de longueur sur une largeur moyenne de 2 lieues; sa profondeur varie de 18^{m} à 24^{m}. En février, sa

température, prise à la surface, était de 24°. On peut adopter pour l'altitude 539m ; c'est celle que j'ai trouvée à Maracay, bâtie sur la plage septentrionale. On y voit de nombreux îlots de gneiss, dont quelques-uns sont habités et couverts d'une vigoureuse végétation.

La ville de Nueva Valencia, peu éloignée des thermes de las Trincheras, est à 5km à l'ouest du lac ; elle fut fondée en 1536. Avant d'atteindre l'état prospère que lui procure la culture du cotonnier et de l'indigotier, Valencia eut à subir de rudes épreuves, dont quelques-unes appartiennent aux épisodes les plus dramatiques et les plus terribles de la conquête. Qu'il me soit permis de les rappeler ici, d'après Oviedo (1).

Un caballero biscayen, Lopes de Aguirre, issu de parents pauvres, mais nobles, passa en Amérique pour, suivant son expression, y « travailler la lance à la main ». Après avoir fait la guerre dans le Pérou, il descendit le Maragnon, parvint à l'île de Margarita, et de là, par le port de Barbaruta, pénétra dans la vallée d'Aragua. A son approche, tous les habitants de Valencia s'empressèrent de se retirer dans les îles du lac Tacarigua, emmenant avec eux toutes les embarcations du rivage.

En entrant à Valencia, le tyran Lopes proclama l'indépendance du pays et la déchéance de Philippe II. C'est de cette ville qu'il adressa cette fameuse lettre au roi d'Espagne qui, dit de Humboldt, peint avec une effrayante vérité les mœurs de la soldatesque au XVIe siècle. Lopes se vante tour à tour de ses crimes et de sa piété (2).

Voici quelques passages de cette lettre, imprimée pour la première fois en 1723 :

.... Nous ne nous regardons plus comme Espagnols : nous te

(1) OVIEDO, *Historia de la provincia del Venezuela.*

(2) HUMBOLDT, *Relation historique du voyage aux régions équinoxiales* t. V, p. 234.

faisons une guerre cruelle, parce que nous ne voulons pas endurer l'oppression de tes ministres. Je suis boiteux du pied gauche par deux coups d'arquebuse que je reçus dans la vallée de Coquimbo, combattant sous les ordres de ton maréchal, Alonzo de Alvarado, contre François Hernandez de Giron, rebelle alors comme je le suis à présent et le serai pour toujours, car depuis que ton vice-roi, le marquis de Cañete, fit pendre nos plus vaillants guerriers, je ne fais pas plus de cas de tes pardons que des livres de Martin Luther.... J'ai la certitude que peu de rois vont au ciel; aussi, nous autres, nous nous regardons comme très heureux de nous trouver ici, aux Indes, conservant dans toute leur pureté les mandements de Dieu....

.... En sortant de la rivière des Amazones, nous débarquâmes dans une île qu'on nomme la *Margarita*. C'est là que nous reçûmes d'Espagne la nouvelle de la grande faction des luthériens. Cette nouvelle nous fit grand'peur. Nous trouvâmes parmi nous un de cette faction; son nom était Monte Verde. Je le fis mettre en pièces comme de droit; car crois-moi, seigneur, que partout où je suis on vit suivant la loi....

En 1559, le marquis de Cañete envoya à l'Amazone Pedro de Ursua, Navarrois; nous naviguâmes sur les plus grandes rivières du Pérou.... Nous avions déjà fait 300 lieues lorsque nous tuâmes ce mauvais et ambitieux capitaine. Nous choisîmes pour roi un cavallero de Séville, Fernand de Gusman, et nous lui jurâmes fidélité. On me nomma son maître de camp, et, parce que je résistais à ses volontés, on voulut me tuer; mais, moi, je tuai le nouveau roi, son capitaine des gardes, son lieutenant général, son chapelain, une femme, un chevalier de l'île de Rhodes, deux enseignes et cinq ou six domestiques du prêtendu roi.... Je nommai des capitaines et des sergents; ils voulurent me tuer, mais je les fis pendre tous. C'est au milieu de ces aventures que nous naviguâmes onze mois jusqu'à l'embouchure de la rivière. Nous fîmes plus de 1500 lieues. Dieu sait comment nous sommes sortis de cette grande masse d'eau!

Lopes de Aguirre, abandonné des siens, fut tué à Barquisimeto. Au moment de succomber, il plongea le poi-

gnard dans le sein de sa fille unique, pour qu'elle n'eût pas à rougir du nom de la fille d'un traître.

Dans la croyance des indigènes, l'âme du tyran erre dans les savanes comme une flamme fuyant l'approche des hommes (1). Ce sont des feux rougeâtres, mobiles, des éclairs sans tonnerre que j'ai pu observer durant des nuits sereines sur les pentes de la Sierra Nevada de Merida, dans la direction du golfe ou sac de Maracaïbo.

En 1578, Valencia courut un nouveau danger: ce fut l'incursion des Caribes de l'Orénoque. Cette horde anthropophage traversa les plaines en remontant les rives du rio Guarico, et parvint jusqu'au lac de Tacarigua; heureusement elle fut repoussée par la valeur du capitaine Garis Gonzalès. Les descendants de ces mêmes Caribes vivent actuellement dans les missions comme de paisibles cultivateurs.

Enfin, un siècle plus tard, en 1678, des flibustiers français saccagèrent Nueva Valencia, après avoir pénétré dans la vallée d'Aragua par l'ouverture (abra) que présente la chaîne granitique du littoral. C'est le chemin de Puerto Cabello. On monte d'abord une pente douce jusqu'à proximité de la ferme de Barbula où est l'arête de partage; c'est dans un ravin que se trouvent les sources de las Trincheras, aussi remarquables par leur température élevée que par leur abondance. Le nom de las Trincheras vient des fortifications que construisirent les flibustiers. La position était bien choisie. En cas d'une défaite essuyée dans la vallée d'Aragua, la retraite vers la mer était assurée. Un examen attentif montre que les travaux avaient été exécutés avec intelligence. Nul doute que, comme moyen de défense, les aventuriers pouvaient lancer sur les assaillants des masses d'eau bouillante.

Les sources forment un ruisseau de 5^m à 6^m de largeur

(1) HUMBOLDT, *Relation historique*, t. V, p. 235.

sur une profondeur de $0^m,50$; c'est le rio de Aguas Calientes. L'eau chaude jaillit à une cinquantaine de mètres au-dessus du ravin, de deux cavités ouvertes dans le granit et du fond desquelles, de temps en temps, sortent des bulles d'azote.

Dans l'un des bassins j'ai trouvé pour la température 92°,2, dans l'autre 96°,9.

Après les sources d'Urijino, au Japon, qu'on assure débiter de l'eau pure à 100°, celles de las Trincheras seraient les plus chaudes du monde.

L'eau est douée d'une odeur très prononcée d'acide sulfhydrique, qu'elle conserve quand elle est refroidie en vase clos, mais qu'elle perd en se refroidissant à l'air libre; ainsi refroidie, elle est sans saveur; les réactifs y accusent de faibles proportions de chlorures et de sulfates; en l'évaporant, on en retire un résidu de silice à réaction alcaline.

Avec les moyens dont je disposais, je dus me borner à ces quelques essais, en regrettant de ne pouvoir faire l'analyse complète d'une source aussi remarquable, apportant de l'intérieur de la Terre, comme toutes les sources thermales, des substances utiles aux organismes qui vivent à la surface du globe; aussi ce fut avec une bien vive satisfaction qu'en 1878, lors de l'Exposition internationale, je découvris, parmi les intéressants produits venus de Venezuela, un flacon contenant une dizaine de litres d'eau de las Trincheras, que le commissaire de la république américaine, qui est un chimiste distingué, M. Marcano, s'empressa de mettre à ma disposition.

L'eau était bien conservée, à en juger par le gaz sulfhydrique qu'elle tenait en dissolution; elle était limpide, reposant sur un faible sédiment floconneux, d'une teinte jaunâtre (1).

(1) Il y aurait à examiner ce sédiment, dans lequel on rencontrerait probablement des substances que ne contenait pas l'eau limpide.

Voici le résultat de l'analyse exécutée dans mon laboratoire du Conservatoire des Arts et Métiers, et rapporté à 1[lit] de liquide :

	gr		gr
Chlore............	0,058	Lithine..........	traces.
Acide sulfurique.....	0,034	Silice............	0,127
Acide borique.......	0,000	Oxyde de fer......	0,012
Soude.............	0,066	Acides sulfhydrique, carbonique......	indéterm.
Potasse............	0,014	Oxyde de cuivre...	0,000
Chaux.............	0,013	Arsenic..........	0,000
Magnésie..........	0,006		

La silice soluble est relativement en assez forte proportion. Cette proportion dépasse celle que l'on trouve dans les eaux de Plombières, de Carlsbad et d'Aix-la-Chapelle. C'est, sous le rapport de la teneur en acide silicique, avec l'eau des geysers d'Islande que la source de las Trincheras offre le plus d'analogie; comme ces eaux, elle dépose des concrétions siliceuses, aux points d'émission.

L'absence du cuivre a été admise, après avoir employé pour le découvrir les procédés les plus délicats de l'électrolyse, et c'est à M. L'Hôte, dont l'habileté comme analyste est bien connue de l'Académie, qu'avait été confiée la recherche de l'arsenic.

J'ai été surpris qu'une source thermale aussi abondante, placée à proximité d'une assez nombreuse population, ne fût pas fréquentée par des malades : est-ce parce que, à l'époque où je m'y trouvais, il n'y avait pas dans la contrée de médecins qui pussent en recommander l'usage?

Lorsque je me rendis de Nueva Valencia à las Trincheras, Puerto Cabello était encore au pouvoir des Espagnols; le général Paez en faisait le blocus; l'ennemi, à court de vivres, exécutait de fréquentes sorties pour s'en procurer; dans cet état de guerre, je jugeai prudent de ne pas emporter mon baromètre, instrument précieux construit par Fortin, qu'Arago avait comparé au baromètre de

l'Observatoire, et qui aurait pu être endommagé dans un engagement.

Je déterminai l'altitude par l'ébullition de l'eau; je trouvai que les sources devaient être élevées de 300^m à 350^m au-dessus de la mer.

Je mets en regard l'élévation des sources et leur température :

	Altitude.	Température.
	m	o
Onoto..........	696	44,5
Mariara.........	553	64,0
Trincheras......	300 à 350	96,9

Ces sources sortent de la même roche, d'un même massif de montagnes et dans un périmètre limité; ce qu'elles présentent de curieux, c'est que, en partant du haut vers le bas, l'accroissement de leur température serait proportionnel à la différence en altitude : 1° d'augmentation de chaleur pour une différence de niveau de 6^m à 7^m.

NOUVELLES OBSERVATIONS SUR LA VAPEUR D'HYDRATE DE CHLORAL;

PAR M. L. TROOST.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Dans un premier Mémoire inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique* (5e série, t. XIII, p. 407), j'ai cherché si l'hydrate de chloral peut exister non seulement à l'état solide et à l'état liquide, mais aussi à l'état de vapeur. Les méthodes connues ne permettant pas de résoudre cette question, j'ai tenté l'emploi d'une méthode fondée sur la détermination de l'état hygrométrique d'un gaz, et par suite sur l'observation d'un simple phénomène physique. On peut, ainsi que je l'ai montré, appliquer cette méthode nou-

velle par trois procédés, dont la valeur relative et la portée ne sont pas les mêmes. Je les rappellerai brièvement.

Dans le premier procédé, on fait dissocier de l'oxalate neutre de potasse dans la vapeur d'hydrate de chloral. Ce procédé, employé pour mes expériences préliminaires, m'a indiqué le sens du phénomène; mais il ne pouvait aller au delà, par suite de l'extrême lenteur avec laquelle se fait la dissociation de l'oxalate neutre de potasse dans l'hydrate de chloral; aussi n'ai-je publié aucune expérience faite par ce procédé.

Dans le second procédé, on commence par faire dissocier l'oxalate neutre de potasse dans le vide, c'est-à-dire dans les conditions où la dissociation se produit le plus rapidement, et c'est seulement lorsque la tension de dissociation s'est établie que l'on introduit l'hydrate de chloral. La tension totale que l'on observe à la fin de l'expérience permet de conclure à l'existence ou à la non-existence de l'hydrate de chloral en vapeur.

Ce second procédé est celui que j'ai constamment utilisé; il m'a permis, non seulement de démontrer l'existence de l'hydrate de chloral à l'état gazeux, mais encore d'obtenir une limite supérieure de sa tension de dissociation.

Enfin, dans le troisième procédé, inverse des précédents, on détermine d'abord la vaporisation d'un poids connu d'hydrate de chloral, on note le volume et la pression, puis on introduit dans cette vapeur de l'oxalate neutre de potasse *complètement déshydraté*. L'introduction de cet oxalate neutre de potasse anhydre ne doit pas faire varier la pression de la vapeur d'hydrate de chloral si celui-ci n'a pas une très grande tension de dissociation. C'est en effet ce que j'ai constaté, en me plaçant dans des conditions bien définies, où le phénomène physique à observer ne se compliquait d'aucun phénomène chimique étranger.

Quoique les expériences instituées pour combattre mes

conclusions n'aient pas été faites dans les conditions que j'avais indiquées comme nécessaires pour l'application de la méthode, j'ai tenu à répéter mes anciennes expériences et à en faire de nouvelles avant de discuter celles que l'on a produites pour soutenir la thèse opposée.

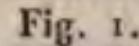
Mes nouvelles expériences ont confirmé l'exactitude de tout ce que j'ai publié sur ce sujet, tant dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (¹) que dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

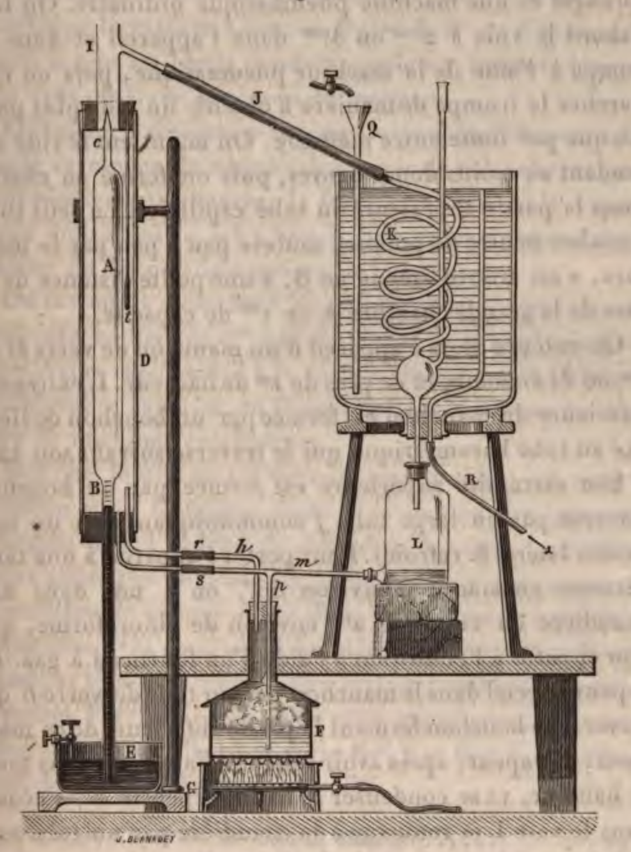
Nouvel appareil employé. — La nécessité d'expérimenter sous des pressions dépassant très peu la moitié de la force élastique maximum correspondant à la température où l'on opère, tout en employant des poids notables de matière, pour obtenir des résultats suffisamment précis, m'a forcé à modifier, dès mes premières expériences, le tube d'Hofmann, dont la capacité totale est au plus de 250^{cc}, et dont le tiers ou la moitié (80^{cc} à 125^{cc}) peut être occupée par le corps gazeux. L'appareil employé dans toutes mes expériences se compose d'une large chambre cylindrique en verre A, terminée à une de ses extrémités par un tube capillaire *c* de $0^{m},25$ à $0^{m},30$ de long, et soudée à son autre extrémité à un tube barométrique de $0^{m},02$ de diamètre et de 1^{m} de longueur, divisé en millimètres et en parties d'égale capacité. Le volume de la chambre était, dans mes anciennes expériences, d'abord de 300^{cc}, puis de 400^{cc}; il a été de 1^{lit} dans mes expériences nouvelles. La capacité totale de l'appareil était de 1200^{cc}. Cette capacité m'a permis d'opérer sur des poids notables de matière, non plus seulement à 100° et à 79°, mais aussi à 60°. Les expériences faites à 100° et à 79° ont été publiées dans mon précédent Mémoire; j'en ai de nouveau vérifié l'exactitude. Je donnerai seulement les expériences exécutées à la tem-

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 708; t. LXXXV, p. 32 et 400, et t. LXXXIX, p. 306.

pérature de 60°, parce qu'elles sont entièrement nouvelles.

Expériences à 60°. — L'oxalate neutre de potasse pulvé-


Fig. 1.



risé, pur, avait été effleuri par son séjour pendant soixante-huit heures dans l'air sec, en présence de l'acide sulfurique. On en pèse $0^{gr},6215$ dans un petit tube de $0^{m},01$ de diamètre et de $0^{m},02$ de hauteur, que l'on introduit à la partie inférieure du grand appareil de 1200^{cc} de capacité totale; on

place celui-ci verticalement sur la cuve à mercure E, puis on met l'extrémité du tube capillaire *c* qui surmonte la grande chambre barométrique en communication, par des tubes desséchants à potasse monohydratée, avec une trompe Sprengel et une machine pneumatique ordinaire. On fait d'abord le vide à 2^{mm} ou 3^{mm} dans l'appareil et dans la trompe à l'aide de la machine pneumatique, puis on fait marcher la trompe de manière à obtenir un vide plus parfait que par toute autre méthode. On maintient le vide sec pendant au moins douze heures, puis on ferme au chalumeau la partie supérieure du tube capillaire. Le petit tube à oxalate neutre de potasse, soulevé peu à peu par le mercure, s'est trouvé amené en B, à une petite distance de la base de la grande chambre A de 1^{lit} de capacité.

On entoure alors l'appareil d'un manchon de verre D de $0^{m},06$ de diamètre et de plus de 1^{m} de hauteur. L'extrémité inférieure du manchon est fermée par un bouchon de liège fixé au tube barométrique qui le traverse suivant son axe.

Son extrémité supérieure est fermée par un bouchon traversé par un large tube *f* communiquant avec un serpentin latéral K refroidi. Pour porter l'appareil à une température constante d'environ 60°, on a mis dans une chaudière en cuivre F 2^{lit} environ de chloroforme, que l'on chauffe à l'ébullition à l'aide d'un fourneau à gaz. La vapeur se rend dans le manchon par un tube de verre *h* qui traverse le bouchon fermant la partie inférieure de ce manchon; la vapeur, après avoir échauffé l'appareil dans toute sa hauteur, va se condenser dans le serpentin K, s'écoule dans le vase L et retourne à la chaudière par un tube *mp*, qui descend jusque près du fond de celle-ci. La vapeur qui s'est condensée dans le manchon retourne elle-même à la chaudière par le tube *s*, qui, partant du bouchon inférieur, se réunit à celui, *mp*, qui ramène le liquide condensé. On a ainsi un courant continu de vapeur qui permet de maintenir constante la température de l'appareil pendant aussi

longtemps que l'on voudra. Un thermomètre t suspendu dans le manchon à la hauteur du milieu de la chambre cylindrique donne la température de la vapeur.

Pour éviter autant que possible tout refroidissement, on enveloppe le manchon avec un feutre de $0^{m},01$ d'épaisseur; on en écarte les bords pendant quelques instants lorsque l'on veut observer le niveau du mercure.

Quand on a maintenu la température sensiblement constante au moyen du courant de vapeur de chloroforme pendant vingt-quatre heures, la force élastique de la vapeur d'eau émise par le sel a acquis une valeur voisine de sa tension de dissociation pour cette température.

On introduit alors dans l'appareil, sous le mercure, un petit tube contenant $0^{gr},245$ d'hydrate de chloral ; ce petit tube arrive rapidement à la surface du mercure ; l'hydrate de chloral se vaporise, en faisant baisser le niveau du mercure de quelques centimètres.

Dès que le niveau est devenu stationnaire, on note la pression et on la trouve égale à la somme des pressions calculées pour l'hydrate de chloral et la vapeur précédemment émise par l'oxalate de potasse. Il n'y a donc pas eu absorption de vapeur d'eau dans cette première partie de l'opération. On continue à maintenir la température constante, et l'on note, pendant un certain nombre d'heures, la pression. Voici les résultats de cette expérience, où la température s'est maintenue entre $60^{\circ},2$ et $60^{\circ},6$, le volume final du mélange étant de $1^{lit},053$:

Poids de l'hydrate de chloral employé			$0^{gr},245$
Pression observée après l'introduction de l'hydrate de chloral			$71^{mm},8$
Pression observée	4^{h}	après la première mesure.	71,2
»	12	»	71,2
»	15	»	71,3
»	19	»	71,2
»	22	»	71,4

La pression n'a donc pas varié de plus de $0^{mm},6$ pendant vingt heures, et ces variations peuvent être attribuées aux variations de la température ($60^\circ,2$ et $60^\circ,6$) de la vapeur de chloroforme, variation due aux changements de pression du gaz de l'éclairage et aux variations de la pression atmosphérique. Dans cette expérience la tension de dissociation de l'oxalate neutre de potasse était de $13^{mm},8$ et la force élastique de la vapeur d'hydrate de chloral était de 58^{mm}, de sorte que, si cet hydrate de chloral avait été un simple mélange de chloral anhydre et de vapeur d'eau ayant chacun une tension de $\frac{58^{mm}}{2} = 29^{mm}$, la force élastique de la vapeur d'eau en présence de l'oxalate neutre de potasse eût été de $29^{mm} + 13^{mm},8 = 42^{mm},8$; elle eût été, par suite, triple de la tension de dissociation de l'oxalate neutre de potasse : il y aurait donc dû y avoir absorption de vapeur d'eau par l'oxalate neutre de potasse effleuri; et, par suite, diminution de la pression. On vient de voir qu'il ne s'est rien produit de semblable. La conséquence naturelle de cette expérience est qu'à la température de 60° l'hydrate de chloral n'a pas de tension sensible de dissociation. Cet hydrate existe donc, à cette température, à peu près tout entier à l'état gazeux.

Pour s'assurer que dans le cas d'un simple mélange il y aurait bien eu absorption de vapeur d'eau, et par suite diminution de la pression, j'ai recommencé l'expérience en mettant au contact de l'oxalate neutre de potasse un mélange d'air et de vapeur d'eau ayant chacun une tension sensiblement égale à 29^{mm}. Pour cela on a introduit dans l'appareil plein d'air sec un petit tube contenant $0^{gr},620$ d'oxalate neutre de potasse partiellement effleuri et fixé à l'extrémité d'un long tube de platine, de manière à se trouver maintenu à peu près à la moitié de la hauteur de la grande chambre cylindrique.

On a commencé à faire le vide comme dans l'expérience

précédente, en s'arrêtant lorsque la tension du gaz sec intérieur était voisine de 29^{mm}. On a ensuite fermé à la lampe le tube capillaire *c* et, en opérant comme précédemment, on a chauffé l'appareil jusqu'à ce que l'oxalate neutre de potasse ait acquis sensiblement sa tension de dissociation. Au bout de vingt-huit heures de chauffe, le résultat étant acquis, on a introduit 0^{gr},0265 d'eau, et, quand la vaporisation a été effectuée d'une manière complète, on a noté la pression : on l'a trouvée un peu inférieure à la somme des pressions calculées pour l'air, la vapeur d'eau introduite et la vapeur précédemment émise par l'oxalate de potasse. Il paraît donc y avoir eu, dès les premiers moments, un commencement d'absorption de la vapeur d'eau par l'oxalate effleuri. On a maintenu la température constante et on a noté les pressions pendant le même nombre d'heures que dans l'expérience précédente.

Voici les résultats de cette expérience, où la température s'est maintenue entre 60°,6 et 60°,8 :

Poids de la vapeur d'eau introduite...........	0^{gr},0265
Somme des pressions calculées après l'introduction de l'eau..........................	mm 72,6
Pression observée après l'introduction de l'eau..	71,7
Pression observée 2^{h}30^{m} après la prem. mesure..	70,0
» 9 »	68,3
» 17 »	66,5
» 24 »	65,4

La comparaison de cette dernière expérience avec la précédente nous montre que l'oxalate neutre de potasse, ayant acquis, dans la chambre barométrique, sa tension de dissociation, s'est comporté, en présence de l'hydrate de chloral, d'une manière complètement différente de celle qu'il présente en présence d'un mélange à volumes égaux d'air sec et de vapeur d'eau ayant même tension totale que l'hydrate de chloral.

Dans le premier cas, il n'y a pas diminution de pression, tandis que la pression diminue dans le second cas. L'oxalate se comporte dans le premier cas comme il le ferait dans un gaz à peu près complètement sec, au lieu de se comporter comme il le fait dans un mélange à volumes égaux d'un gaz sec et de vapeur d'eau.

Les expériences faites à 60° établissent donc, aussi nettement que celles publiées antérieurement pour 79° et pour 100°, que l'hydrate de chloral existe à l'état gazeux tout aussi bien qu'à l'état solide et à l'état liquide.

J'ai ensuite répété les expériences que l'on m'a opposées et dont on a cru pouvoir tirer des conclusions contraires; je vais indiquer pourquoi elles n'infirment pas mes résultats.

J'ai discuté dans mon premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 417) les expériences que M. Wurtz avait faites par le premier procédé, et j'ai montré que, tout en étant d'accord avec lui sur les faits, je différais complètement quant à leur interprétation.

M. Wurtz n'a jamais employé le deuxième procédé, le seul cependant qui m'ait servi pour les déterminations numériques directes; il n'a ni répété ni discuté les expériences que j'ai faites par ce procédé.

Il a publié des expériences exécutées par le troisième procédé, procédé inverse qui n'est applicable que dans des conditions bien spécifiées, et que j'ai utilisé pour vérifier les résultats obtenus par le procédé précédent.

Rappelons que, dans ce troisième procédé, on détermine d'abord la vaporisation d'un poids connu d'hydrate de chloral, on note le volume et la pression, puis on introduit dans cette vapeur de l'oxalate neutre de potasse complètement déshydraté. L'introduction de cet oxalate neutre de potasse anhydre ne doit pas faire varier la pression de la vapeur d'hydrate de chloral si celui-ci est

un composé défini n'ayant pas, à la température où l'on opère, une très grande tension de dissociation; la pression doit au contraire diminuer s'il n'est qu'un mélange à volumes égaux de vapeur d'eau libre et de chloral anhydre.

Mes expériences m'ont conduit à la première conclusion; M. Wurtz a été conduit par les siennes à la seconde. Il est donc nécessaire de préciser les conditions de mes expériences de vérification, qui sont exactement celles dans lesquelles je m'étais toujours placé et que j'avais indiquées dès l'origine.

J'ai constaté de nouveau que l'oxalate anhydre ne détermine aucune diminution de volume ou de pression, à la condition, indiquée dès l'origine, d'opérer sous une pression dépassant à peine la moitié de la tension maximum de l'hydrate de chloral à la température de l'expérience.

Si au contraire on change les conditions de l'expérience, si l'on opère dans des conditions où, au lieu d'une simple action physique, il se produit une réaction chimique complexe, la méthode fondée sur l'observation d'un phénomène physique d'hygrométrie n'est plus applicable et la diminution de volume ne peut conduire à aucune conclusion relative au problème physique à résoudre. Ce n'est que dans ces dernières conditions que j'ai pu obtenir les résultats indiqués par M. Wurtz; c'est en opérant comme ce savant, sous des pressions de 275^{mm} à 78° et de 592^{mm} à 100°, qui dépassent notablement les limites indiquées dans mes recherches. Il se produit dans ce cas une réaction chimique complexe aux dépens de l'oxalate neutre de potasse anhydre, qui, au contact de l'hydrate de chloral, fournit une certaine quantité de chlorure de potassium. Quand l'expérience se prolonge, comme le recommande expressément M. Wurtz, la réaction chimique devient évidente aux yeux, grâce à la coloration

tube, tandis qu'elle était restée invariable dans le second ([1]).

On peut facilement voir qu'il est impossible de tirer de cette expérience une conclusion quelconque dans la question.

En effet, l'hydrate de chloral ayant, ainsi que je l'ai établi dès l'origine, une tension de dissociation à 100°, le tube qui contient la vapeur de ce corps contient un mélange de vapeur d'hydrate de chloral, de vapeur de chloral anhydre et de vapeur d'eau libre, c'est-à-dire un mélange de gaz humides. Dans un pareil mélange l'oxalate neutre de potasse ne pouvait se dissocier qu'avec une extrême lenteur, comme je l'ai indiqué dès l'origine en parlant du premier procédé dans mon précédent Mémoire.

L'absence de variation de niveau, constatée au bout de vingt minutes dans le tube à hydrate de chloral, était donc nécessaire, et il n'est pas possible d'en conclure la proportion de l'hydrate de chloral dissociée dans le mélange, et à plus forte raison d'en conclure à la décomposition complète de cette vapeur.

Il était également facile de prévoir qu'il y aurait abaissement rapide de niveau dans le second tube, où M. Wurtz a introduit du chloroforme, car dans un gaz sec la dissociation d'un sel hydraté se produit, surtout dans les premiers moments, avec rapidité ([2]).

Il est également impossible de tirer, pour la question qui nous occupe, aucune conclusion des expériences pu-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 1063, séance du 22 décembre 1879.

([2]) Cette rapidité eût été plus grande encore dans le vide, la présence d'un gaz inerte comme l'air ou le chloroforme retardant la production des vapeurs.

Enfin le choix du chloroforme pour le comparer à l'hydrate de chloral implique une confusion ; ces deux corps n'ont en effet d'autre analo-

bliées par divers savants et fondées sur l'emploi de la méthode de diffusion.

Déjà en 1862 on avait tenté de résoudre de cette manière la même question à l'occasion du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique monohydraté. M. L. Pébal avait fait diffuser du chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur à travers un tampon d'amiante, et il avait constaté qu'il obtenait ainsi, d'un côté, du chlorhydrate d'ammoniaque avec de l'ammoniaque libre et de l'autre côté du chlorhydrate d'ammoniaque avec de l'acide chlorhydrique. L'année suivante, MM. Wanklyn et Robinson appliquaient les phénomènes de diffusion à l'étude de la vapeur d'acide sulfurique monohydraté et de celle du perchlorure de phosphore.

Dès cette époque M. H. Sainte-Claire Deville a fixé la véritable portée des expériences fondées sur la diffusion. Il a montré que de la vapeur d'eau à 1000° on pouvait retirer indéfiniment, par diffusion, d'un côté de l'hydrogène et de l'autre de l'oxygène, bien qu'à cette température la tension de dissociation de la vapeur d'eau fût assez faible pour que la densité de cette vapeur ne fût pas sensiblement diminuée par la présence des éléments libres. En effet, nous l'avons trouvée, M. H. Sainte-Claire Deville et moi, égale à 0,623 à une température voisine de 1000°.

M. H. Sainte-Claire Deville a établi que par cette méthode on ne peut obtenir aucune notion sur la valeur de la tension de dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'acide sulfurique monohydraté ou du perchlorure de phosphore en vapeur, et que, par suite, la diffusion ne peut résoudre la question de l'existence ou de la non-

---

gie physique que celle de leur nom : ainsi le chloroforme ne se dissout pas dans l'eau, tandis que l'hydrate de chloral s'y dissout en toute proportion, de sorte que les mélanges de ces vapeurs avec la vapeur d'eau peuvent ne pas être comparables.

existence de ces corps à l'état de composés définis gazeux.

L'impossibilité de résoudre par la diffusion ces questions délicates est donc démontrée depuis plus de quinze ans. On peut, d'après cela, regretter de voir les auteurs d'expériences récentes de diffusion tirer de leurs observations des conclusions qu'elles ne sauraient comporter, sans avoir infirmé ou même discuté des faits antérieurement établis.

Ainsi, en 1878, MM. E. Wiedemann et R. Schulze ont repris, à propos de l'hydrate de chloral, l'expérience de M. Pébal; ils ont, en faisant diffuser, à travers un diaphragme d'amiante, de la vapeur d'hydrate de chloral à la température de 100°, constaté que la vapeur qui a traversé l'amiante donne, en se condensant, de l'hydrate de chloral mêlé d'une petite quantité d'eau.

En 1879, M. A. Naumann a refait, à propos du même corps, une expérience analogue à celle de MM. Vanklyn et Robinson; il a fait bouillir de l'hydrate de chloral dans une cornue communiquant avec un réfrigérant ascendant, de manière que la plus grande partie de la vapeur produite soit condensée dans ce refrigérant et retombe dans la cornue, tandis qu'une partie seulement de cette vapeur arrive dans un récipient placé à l'extrémité supérieure du réfrigérant. Il a constaté ainsi qu'au bout d'un certain temps il y a dans la cornue de l'hydrate de chloral mêlé d'eau et que, dans le récipient, il s'est condensé de l'hydrate de chloral mêlé de chloral anhydre. L'expérience de M. Naumann et celle de MM. Wiedemann et Schulze apportent une nouvelle confirmation de ce fait, établi par mes premières expériences, que l'hydrate de chloral possède aux environs de 100° une certaine tension de dissociation; mais elles ne peuvent donner la mesure de cette tension ni, à plus forte raison, établir qu'elle est égale à la pression atmosphérique. En effet, dans l'expérience de M. Naumann, par exemple,

quelque petite que soit la tension de dissociation, l'eau, qui dans le mélange est le composé le moins volatil, se condensera (dans les parties du réfrigérant où la température est inférieure à 100°) en plus forte proportion que le chloral, si bien que, en continuant l'expérience assez longtemps, on obtiendra une séparation de plus en plus grande de l'eau et du chloral anhydre, sans qu'il soit possible d'en conclure autre chose que l'existence d'une tension de dissociation pouvant d'ailleurs être aussi faible que l'on voudra.

Aussi l'expérience de M. A. Naumann, celle de MM. E. Wiedemann et R. Schulze, comme toutes les expériences fondées sur la diffusion, ne peuvent, en aucune façon, résoudre la question de l'existence ou de la non-existence de l'hydrate de chloral comme composé défini gazeux. Après comme avant ces expériences, la vapeur d'hydrate de chloral, au voisinage de 100°, reste comparable à la vapeur, d'eau à 1000°. Toute expérience susceptible d'établir seulement qu'il y a dans la vapeur d'hydrate de chloral une certaine quantité d'eau libre et de chloral anhydre ne saurait prouver que l'hydrate de chloral n'existe pas à l'état gazeux dans le mélange; pas plus que, dans le cas de la vapeur d'eau à 1000°, on n'a songé à conclure, de la présence de l'oxygène et de l'hydrogène libres, à la non-existence de la vapeur d'eau à cette température.

Ces travaux prouvent, une fois de plus, combien les termes synonymes de *décomposition* et de *dissociation complète* cachent facilement à l'esprit la profonde différence de la dissociation et de la décomposition, puisque plusieurs savants ont cru apporter une solution à l'intéressante question qui nous occupe par des recherches qui ne font, en réalité, que confirmer le fait de la dissociation établi déjà par mes premiers résultats.

Dans d'autres expériences, MM. E. Wiedemann et R. Schulze ont fait agir à la température ordinaire (10° et 20°) de l'acide phosphorique anhydre sur la vapeur d'hydrate

de chloral. Ils ont constaté que ce corps absorbe de la vapeur d'eau, et que du chloral anhydre est mis en liberté. Mais j'avais eu soin d'indiquer, dès mes premières publications, que l'acide phosphorique anhydre, de même que l'acide sulfurique concentré, le chlorure de calcium calciné et tous les corps qui dégagent beaucoup de chaleur en se combinant avec l'eau, décomposent l'hydrate de chloral et ne peuvent, par suite, être employés pour reconnaître l'état de sa vapeur. Ces expériences n'ont donc aucune portée dans la question qui nous occupe, puisque l'on n'y peut constater qu'un phénomène chimique.

Il n'en eût pas été de même de l'observation suivante, si elle avait été exacte. M. Wurtz a annoncé que la tension de dissociation de l'oxalate neutre de potasse à la température de 79° était, d'après ses expériences, seulement de 37^{mm} (au bout de trente et une heures quinze minutes), tandis que j'avais indiqué une tension de 53^{mm}.

Pour savoir quelle est la véritable tension de dissociation, j'ai repris cette détermination en variant les conditions de manière à me rendre compte du résultat obtenu par M. Wurtz. J'ai mis, avec l'oxalate effleuri, un manomètre et un thermomètre dans un tube où j'ai ensuite fait le vide et que j'ai fermé à la lampe. Cet appareil était placé dans un courant de vapeur d'alcool qui allait ensuite, comme dans toutes mes expériences, se condenser dans un réfrigérant latéral pour retourner de là directement dans la chaudière. J'ai toujours obtenu, dans ces conditions, la tension de 53^{mm}, sans avoir besoin de faire durer l'expérience pendant trente et une heures.

Le résultat est, au contraire, complètement différent si l'on remplace mon réfrigérant latéral, communiquant directement avec la chaudière, par le réfrigérant ascendant, employé ordinairement en Chimie organique. Ce dernier réfrigérant ramène le liquide condensé dans l'espace même où circule la vapeur. J'ai constaté, dans ces conditions, que

la tension de la vapeur émise par l'oxalate reste inférieure à 53^{mm}. Mais l'observation du thermomètre placé dans le tube à oxalate m'a en même temps indiqué la cause de cette différence. Le thermomètre est, en effet, toujours resté à une température inférieure à 78°. Le liquide condensé dans le réfrigérant, retombant constamment sur le tube qui contient l'oxalate effleuri, empêche sa température de devenir égale à celle de la vapeur qui l'entoure. La tension observée ne correspond donc pas à 78°, mais à une température notablement inférieure, indiquée d'ailleurs par le thermomètre. En faisant varier la rapidité du courant d'eau dans le réfrigérant, et par suite la température du liquide condensé, on fait varier en même temps la température du thermomètre et celle de l'oxalate placés dans le tube fermé, de sorte que la tension que l'on observe varie à volonté, mais reste toujours inférieure à la tension de dissociation de l'oxalate pour la température de 78°. Telle me paraît être la cause de l'erreur qui a conduit au nombre de 37^{mm}. Celui que j'ai indiqué dès l'origine reste seul exact.

En résumé, mes premières expériences sur l'hydrate de chloral, effectuées dans les conditions bien définies que j'ai indiquées, m'ont conduit à des résultats dont j'ai de nouveau vérifié l'exactitude. Si les savants n'ont pas été unanimes pour admettre la conséquence qui en découle, c'est-à-dire l'existence de l'hydrate de chloral à l'état gazeux, cela tient à ce que cette conclusion en entraîne une autre, à savoir que le poids équivalent $C^4HCl^3O^2, H^2O^2$ occupe 8^{vol}.

Or les partisans de la théorie atomique ne savent, jusqu'ici, faire rentrer dans leur cadre les vapeurs dont l'équivalent correspond à 8^{vol} qu'en supposant ces vapeurs décomposées en substances plus simples, susceptibles de se recombiner en repassant à l'état liquide ou à l'état solide. Quand on admet comme nécessaire cette hypothèse, dont on

fait un axiome, on considère naturellement comme entachés d'erreur les faits qui établissent la dissociation de ces vapeurs au lieu d'établir leur décomposition.

L'un des plus illustres représentants de la théorie atomique a cherché, en utilisant la méthode hygrométrique que j'ai imaginée, les conditions dans lesquelles les expériences donnent des résultats différents des miens et plus conformes aux hypothèses atomistiques. Les lecteurs des *Annales* pourront juger, par les détails dans lesquels je suis entré, quelles sont les recherches qui ont satisfait à toutes les conditions de la méthode hygrométrique, et quelle est la valeur des déductions qu'on en a tirées.

Quant à moi, je me crois autorisé à maintenir mes résultats et mes conclusions premières, c'est-à-dire l'existence de l'hydrate de chloral à l'état gazeux.

Ce résultat est d'ailleurs conforme à celui auquel M. Berthelot est arrivé par ses études calorimétriques sur l'hydrate de chloral à l'état solide, à l'état liquide et à l'état gazeux (1).

RECHERCHES SUR LA PROPRIÉTÉ QUE POSSÈDENT LES CORPS DE SE SOUDER SOUS L'ACTION DE LA PRESSION;

PAR M. WALTHÈRE SPRING,
Correspondant de l'Académie royale de Belgique,
Professeur à l'Université de Liége.

INTRODUCTION.

On se rappelle que Faraday découvrit, en 1850, que deux fragments de glace, pressés l'un contre l'autre, se

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 536, et t. XX, p. 521.

soudaient avec une facilité d'autant plus grande que leur température était plus voisine du point de fusion.

Ce fait, connu aujourd'hui sous le nom de *regel*, ne paraissait pas témoigner par lui-même d'une grande importance ; mais il fut appliqué immédiatement, par l'esprit ingénieux et sagace du célèbre physicien Tyndall, à l'interprétation de la formation et du mouvement des glaciers, sur lesquels on avait, à cette époque, bien peu d'idées exactes ou seulement plausibles.

Les expériences au moyen desquelles le savant professeur de Royal Institution démontra que la glace, cette substance presque dépourvue de plasticité dans le sens généralement attribué à ce mot ([1]), pouvait, à cause du regel, se mouler dans les formes les plus variées, sont trop connues pour qu'il puisse en être question ici. Il en est de même de celles que MM. Tresca ([2]), Helmholtz ([3]) et Bottomley ([4]) ont fait connaître de leur côté. Je n'examinerai ici que les explications que l'on a données de ces faits, et je serai ainsi amené à montrer que, de l'avis même de Helmholtz et de Tyndall, nous ne sommes pas encore en possession d'une solution satisfaisante de la question.

Faraday considéra le phénomène du regel comme une

([1]) M. Pfaff (*Ann. von Poggendorff*, t. CLV, 1875, p. 169), a montré, en effet, que la glace n'est pas absolument dépourvue de plasticité à la température de 0°, mais cette faible plasticité diminue beaucoup quand la température baisse. Ainsi un cylindre en fer de $11^{mm},5$ de diamètre et de $1^{mm},7$ d'épaisseur s'enfonce de $1^{mm},25$ en douze heures dans la glace sous une pression de 2^{atm} à une température de — 4° à — 1° et seulement de 1^{mm} en cinq jours sous 5^{atm} à la température de — 12° à — 6°.

Avant M. Pfaff, M. Reusch (*id.*, t. CXXV, p. 304) et M. Kane étaient aussi parvenus à déformer, d'une manière permanente, des lamelles de glace en les chargeant de poids. *Voir* aussi REUSCH, *Elasticitäts modulus des Eises* (*Annalen von Wiedemann*, t. IX, p. 329).

([2]) TRESCA, *Sur l'écoulement des solides*. Paris, 1872.

([3]) HELMHOLTZ, *Populäre wissenschaftliche Vorträge; Eis und Gletscher*, p. 95 à 129. Braunschweig, 1865.

([4]) BOTTOMLEY, *Nature*, 4 january 1872.

propriété étrange appartenant en propre à la glace. Il admettait que l'intérieur d'un fragment de glace avait un point de fusion plus élevé que la surface et que, si deux morceaux de glace étaient mis en contact, l'eau de la surface de contact, se trouvant alors au milieu, devait se congeler et souder les deux fragments.

Forbes (1) et d'autres encore supposèrent que la glace présentait, avant de fondre, un certain degré de mollesse, et que, dans cet état, des fragments isolés pouvaient se souder, comme le fait, par exemple, le fer à une température élevée.

La première explication scientifique qui a été donnée du phénomène du regel est due à James Thomson (2), qui a déduit du principe de Carnot les équations relatives à la fusion des corps. Le second principe de la Théorie mécanique de la chaleur permet de simplifier, dans leur forme, l'expression des idées de Thomson. C'est ce qu'a montré Clausius. En effet, ce principe conduit à l'équation suivante, qui exprime la relation existant entre la pression et la température de fusion d'un corps (3),

$$\frac{\zeta}{T} = \frac{s - \sigma}{J} \frac{dp}{dT},$$

ζ étant la chaleur latente de fusion, σ le volume spécifique du corps solide, s le volume spécifique du corps liquide, $\frac{dT}{dp}$ le coefficient différentiel partiel de la pression, par rapport à la température, sous volume constant, et J l'équivalent mécanique de la chaleur.

---

(1) FORBES, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XVI, p. 544.

(2) JAMES THOMSON, *Theoretical considerations regarding the effect of pressure in lavering the freezing point of water.* (Edimburgh, *Transactions*, t. XVI, 1849, p. 5).

(3) *Handbuch der mechanischen Wärmetheorie von Rühlmann*, t. I, p. 653. Braunschweig, 1876.

On peut écrire

$$(s-\sigma)\frac{dp}{dT}=\frac{J\zeta}{T}.$$

Or le second membre de cette équation est positif pour tous les corps, car ζ n'est jamais négatif; donc le premier membre de l'équation doit être aussi positif, et il faut que $(-\sigma)$ et $\frac{dp}{dT}$ soient toujours de même signe.

Il résulte de là que pour tous les corps qui ont un volume spécifique plus grand à l'état liquide qu'à l'état solide $\frac{dT}{dp}$ devra être positif. Cela nous apprend que, si l'on augmente la pression supportée par un corps fusible, son point de fusion s'élèvera.

C'est le cas général qui a été vérifié expérimentalement par Bunsen ([1]); mais on connaît jusqu'à présent deux corps qui font exception à cette règle: l'eau et le bismuth. Le volume spécifique de ces corps étant plus grand lorsqu'ils se trouvent à l'état solide qu'à l'état liquide, il en résulte que la pression abaissera leur point de fusion au lieu de l'élever. La glace, par exemple, a pour point de fusion 0° sous la pression atmosphérique; mais, si la pression que supporte un bloc de glace grandit, le point de fusion se trouvera sous 0°, et, comme la quantité de chaleur de la glace ne change pas dans ces conditions, il y aura fusion : l'eau de fusion aura une température inférieure à 0°.

Ces conséquences théoriques ont été vérifiées expérimentalement, en premier lieu par William Thomson ([2]), qui montra que, sous des pressions de $8^{\text{atm}},1$ et $16^{\text{atm}},8$, de la glace mélangée à de l'eau fondait, et que la température s'abaissait respectivement de 0°,059 et 0°,129. On déduit de ces résultats que, par atmosphère de pression, le

(1) *Ann. von Poggendorff*, t. LXXXI, p. 562.
(2) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII, p. 123.

point de fusion de la glace baisse de 0°,0075 ou

$$\frac{dT}{dp} = -0,0075.$$

Ensuite Mousson [1] a soumis, de son côté, de la glace à une pression de 13 000^{atm} et il a pu la liquéfier complètement sans qu'elle reçût cependant de la chaleur de l'extérieur.

Ces résultats acquis, il n'est plus difficile de se rendre compte d'une manière satisfaisante, en apparence du moins, du phénomène du regel, et par conséquent de la plasticité de la glace.

« En effet, lorsqu'on presse l'un contre l'autre deux morceaux de glace, dit James Thomson, ou bien si l'on pose seulement un morceau sur l'autre, les parties comprimées deviendront liquides. L'eau qui s'est formée de cette façon a rendu latente une partie de la chaleur de la glace, et sa température doit être inférieure à 0°. Si la pression cesse, l'eau se congèlera de nouveau et soudera les morceaux de glace. »

On le voit, cette interprétation paraît rendre très facilement compte du phénomène du regel ; Helmholtz la regarde même comme la plus satisfaisante qu'on ait donnée. Cependant, si l'on prend en considération, comme Faraday l'avait déjà fait, qu'il suffit d'une *pression presque nulle* pour amener le regel de la glace, on doit forcément se rendre à l'avis de Tyndall, qui, de concert avec Faraday et Forbes, a toujours pensé que l'interprétation de James Thomson était insuffisante.

Il me sera permis d'indiquer, en peu de mots, les motifs les plus évidents qui ont déterminé Tyndall à penser de la

---

(1) Mousson, *Einige Tatsachen betreffend das Schmelzen und Gefrieren des Wassers* (*Ann. von Poggendorff*, t. CV, p. 161).

sorte : ils se trouvent développés dans son intéressant Ouvrage *In den Alpen* (¹).

Dans l'explication de Thomson, la raison essentielle du regel se trouve dans le fait que l'eau provenant de la fusion de la glace par la pression a une température inférieure à 0°, et qu'elle doit se solidifier dès que sa pression diminue. Il en résulte que, si l'on enlevait cette eau à mesure qu'elle se forme ou si on l'échauffait, ne fût-ce que faiblement, le regel ne pourrait plus se produire.

Tyndall, pour vérifier expérimentalement cette conséquence, a pressé l'un contre l'autre deux petits morceaux de glace sous l'eau chaude. Dans ces conditions, l'eau de fusion devait s'écouler dans l'eau chaude ; elle était à la fois enlevée et chauffée. Néanmoins le regel eut lieu. Il plaça ensuite deux morceaux de glace dans une capsule contenant de l'eau chaude et les amena au contact le plus légèrement possible : dès qu'ils se touchèrent, la liaison eut lieu. Les parties de la glace qui se trouvaient dans le voisinage du lieu de contact fondirent rapidement, mais les deux morceaux demeurèrent unis, pendant un certain temps, par un petit pont de glace. Ce pont fondit à son tour et les morceaux se trouvèrent séparés pour un instant ; ils se rapprochèrent ensuite par l'action capillaire de l'eau et le regel se fit de nouveau. Ces phénomènes se succédant d'une manière continue, les morceaux de glace furent animés d'une sorte de mouvement de trépidation jusqu'à ce qu'ils fussent entièrement fondus.

Il est clair que la théorie de Thomson ne peut s'appliquer aux expériences de Tyndall, puisqu'elle nécessite que les fragments de glace soient *pressés* pour qu'ils puissent prélever sur eux-mêmes la quantité de chaleur nécessaire à la fusion de l'eau ; cette eau doit s'échapper, puis se congeler ; or elle se trouvait noyée dans l'eau chaude, et cepen-

(¹) Traduction de M. G. Wiedemann. Braunschweig, 1875.

dant le regel eut lieu. Tyndall pense pour cela que la cause physique du regel n'est pas encore connue.

Une chose encore paraît difficile à comprendre dans la théorie de Thomson : c'est pourquoi, lorsque l'on presse deux morceaux de glace l'un contre l'autre, seule la couche qui forme le contact entre les morceaux fond. Le corps des fragments de glace, transmettant la pression, est comprimé lui-même, et il faut, dès lors, qu'il y ait fusion jusqu'à ce que la quantité de chaleur devenue latente corresponde à la pression exercée. Il n'y a pas de motif évident pour que l'eau de fusion ne soit pas répartie uniformément dans la masse de glace et ne lui donne un certain degré de mollesse qu'on est loin de constater.

On a aussi essayé d'expliquer le phénomène du regel par d'autres considérations.

Pfaundler ([1]), par exemple, a fait connaître à l'Académie de Vienne, en 1869, une théorie qui interprète le phénomène du regel non seulement dans les cas où il n'y a pas de pression, mais même lorsqu'il n'y a pas de contact immédiat entre les fragments de glace. Voici, en résumé, les idées de ce savant.

Pfaundler admet, conformément aux conséquences de la théorie de Clausius sur la nature de la chaleur, que les molécules d'un liquide sont animées de mouvements divers, parmi lesquels il faut distinguer le *mouvement de translation des molécules* et *le mouvement des parties constituant ces molécules*. La somme de la force vive de ces deux mouvements doit être constante pour une quantité de chaleur donnée. Comme les molécules considérées isolément peuvent se mouvoir d'une manière très différente, il s'ensuit qu'une égalité parfaite de la température dans toute la masse d'un corps ne peut pas exister. Ainsi, dans un bloc de glace que nous disons être à 0°, il y a des parties,

---

([1]) *Der Naturforscher,* t. II, p. 371 ; 1869.

très petites, où la température est plus élevée, d'autres où elle est plus basse, et ces variations de température se transportent, d'une manière continue, par toute la glace ; en d'autres termes, dans un bloc de glace à 0°, il y a d'une manière permanente de la glace en fusion et de l'eau en congélation.

Il s'agit, comme on le voit, de l'application à un corps solide d'une partie des idées que Clausius a développées dans sa célèbre théorie des gaz.

On conçoit facilement, si l'on admet l'hypothèse de Pfaundler, qu'un morceau de glace, se trouvant dans de l'eau à 0°, devra échanger perpétuellement de sa propre substance contre celle de l'eau; c'est-à-dire que, par suite des inégalités de température qui se produisent dans toute la masse, certains endroits de la glace seront frappés de fusion et d'autres, par compensation, recevront de nouvelles couches de glace formées aux dépens de l'eau. Si deux blocs différents se touchent, il est clair qu'ils devront finir par se souder et que, si même le contact n'est pas parfait, la croissance de la glace dans chaque morceau devra finir par l'amener.

Cette théorie, très ingénieuse, a le grand avantage de s'adapter entièrement à la manière de voir moderne sur la constitution de la matière ; elle n'en est même que la conséquence : aussi est-elle loin d'avoir été stérile, et nous la retrouvons aujourd'hui dans l'interprétation d'un grand nombre de phénomènes d'ordre différent de celui qui nous occupe.

D'un autre côté, Rühlmann (¹) fait valoir les considérations suivantes dans la question du regel : « Puisque l'eau se dilate par la congélation, dit-il, les cristaux de glace, obligés de se former entre d'autres déjà existants, exerceront une certaine pression sur ceux-ci et réciproquement.

(¹) Rühlmann, *Mechanische Wärmetheorie*, t. I, p. 666.

La cohésion de la glace ne cédant pas entièrement à cette pression, il en résulte que le centre du bloc de glace devra être comprimé et avoir, dès lors, un point de fusion un peu inférieur à celui de la surface. Les choses étant telles, si deux morceaux de glace arrivent au contact, même sans aucune pression, les portions d'eau qui se trouvent sur les surfaces de contact gagneront, par conductibilité, la température des portions de glace comprimées, se congèleront et détermineront ainsi la réunion des deux fragments.

Je signalerai encore que Carl Schultz ([1]) pense que la présence de l'air atmosphérique n'est pas étrangère au phénomène du regel. Les expériences qu'il a faites lui ont appris, en effet, que l'eau qui tient un gaz en solution se congèle à une température un peu plus basse que l'eau privée de gaz. D'après cela, de la glace pure ne peut conserver sa température de 0° que dans l'eau pure; pendant le dégel lent à l'air ou dans de l'eau aérée, sa température sera plus basse. Une couche d'eau pure ou d'eau non saturée d'air, qui se trouverait entre des morceaux de glace se touchant, peut donc se congeler si la glace est aérée.

Ces conditions sont souvent réalisées, à la vérité, mais il est hors de doute que des morceaux de glace provenant d'eau non aérée subissent le regel à l'abri du contact de l'air ou d'un autre gaz (Faraday).

Enfin, C.-G. Jungk ([2]), qui a étudié, comme on sait, l'influence de la capillarité sur le point de fusion de la glace, croit, de son côté, que la condensation qu'éprouve l'eau au contact de la glace peut servir à rendre compte, d'une manière satisfaisante, du phénomène du regel. Il est clair qu'ici aussi la cause invoquée n'est pas assez en rap-

---

([1]) *Ueber den Gefrierpunkt des Wassers aus wässrigen Gasauflösungen und die Regelation des Eises* (*Ann. von Poggendorff*, t. CXXXVII, p. 252.)

([2]) *Ueber die Regelation* (*Ann. von Poggendorff*, t. III, p. 647).

port avec l'effet produit pour que l'on puisse la prendre en considération sans que des expériences positives en aient montré la valeur.

Les théories si diverses que je viens de résumer aussi brièvement que possible suffisent à montrer, je pense, que les physiciens qui se sont occupés de la question du regel de la glace sont loin de lui avoir donné une solution qui soit à l'abri de toute critique.

Si l'on quitte le terrain particulier sur lequel on s'est trouvé jusqu'à présent et si l'on se demande, comme Faraday l'a fait (1), si d'autres corps, jouissant d'ailleurs, comme l'eau, de la propriété d'être plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide, ne présenteraient pas également le phénomène du regel, les difficultés augmentent encore, et l'on apprend bientôt que même l'explication si plausible de Helmholtz et de Thomson doit être écartée, le phéno-

---

(1) Je ne mentionnerai pas que Faraday a obtenu un résultat à peu près semblable avec l'azotate de potassium chauffé à la température de fusion. Il pensait, en effet, que ce corps avait aussi une densité plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide, mais c'est là une erreur, comme j'ai pu le constater.

Si l'on fond l'azotate de potassium dans un vase étroit, un tube à réaction par exemple, on observe que pendant la solidification la matière se dilate de près d'un sixième de son volume : il sort du centre de la substance de l'azotate encore liquide, comme s'il était exprimé par les cristaux qui se forment sous lui. Si l'on place cette masse d'azotate sur une portion fondue, elle surnage; cela pourrait faire croire à une densité plus faible du sel solide, mais il n'en est rien.

Quand on examine les fragments d'une masse d'azotate qui a été fondue une première fois, *on remarque qu'elle présente des cavités*. Après une première fusion elle se dilate déjà moins par la solidification, et après cinq ou six fusions la dilatation fait place à une contraction. *Le sel tombe alors au fond d'une portion fondue.*

La dilatation apparente de ce corps provient de ce que le sel cristallisé qui vient d'être fondu renferme ou donne naissance à des gaz qui restent dissous dans le bain fondu et qui *rochent* pendant la solidification. On connaît plusieurs cas semblables. Je n'ai pas fait l'examen, jusqu'à ce jour, de la nature de ce gaz; je me propose de le faire ultérieurement.

Je signalerai encore que l'azotate de potassium est malléable quand sa température dépasse 100°.

mène du regel n'appartenant pas en propre aux substances de cette catégorie.

Faraday a expérimenté en effet avec le bismuth, corps qui, comme l'eau, se contracte pendant la fusion; mais il n'a obtenu que des résultats négatifs. En mélangeant au moyen d'un morceau de bois des fragments de métal flottant sur un bain ayant une température à laquelle le bismuth peut exister aussi bien à l'état fondu qu'à l'état solide, il put facilement briser les grains cristallins formés; mais, lorsqu'il les pressait sous la surface du bain, il ne put jamais constater la moindre tendance à la cohésion. Il a soumis aussi à ses investigations de l'acide acétique cristallisé et divers sels dans leurs solutions saturées, tels que les azotates de plomb, de sodium, de potassium, les sulfates de sodium, de magnésium, de cuivre et de zinc, l'alun, le borax, le chlorure d'ammonium, etc., etc.; mais toujours le résultat fut négatif.

On doit conclure de ce qui précède que le phénomène du regel est spécial à l'eau. Il est cependant difficile de croire que, dans ce nombre considérable de corps que la nature nous présente, il en existe un seul jouissant de propriétés dont on ne trouverait rien chez d'autres, ne fût-ce qu'un léger vestige. L'ensemble de nos connaissances physiques et chimiques a fait naître la conviction qu'une propriété quelconque se manifeste à des degrés divers chez des corps appartenant à une même classe, qu'elle es peu prononcée chez les uns, qu'elle est mieux accusée chez d'autres et qu'enfin elle paraît avoir achevé son évolution dans certains corps particuliers. C'est ainsi que le phénomène du regel pourrait bien être le mieux accusé dans la glace, sans faire défaut, cependant, à d'autres corps. Pour s'en assurer, il suffit d'exalter chez les corps les conditions dans lesquelles le phénomène peut se produire. Quelles sont ces conditions? On vient de le voir : *la pression* supportée par le corps, *un certain degré de température* et

enfin *le temps*. Helmholtz et Tyndall ont montré en effet que, chaque fois que la pression était faible, le regel de la glace se faisait *lentement*.

Avant d'aller plus loin, j'invoquerai déjà des faits connus à l'appui de ce que je viens de dire. On sait, dans les laboratoires de Chimie, que l'azotate de sodium, pur et sec, versé en poudre, même grossière, dans un bocal, se prend en une masse qui est d'autant plus cohérente qu'on a abandonné le sel plus longtemps à lui-même ; le phosphate secondaire de sodium se comporte d'une manière plus nette encore, et la liste des corps chez lesquels on retrouve cette propriété à un degré plus ou moins fort est longue. A quoi est due cette cohésion, sinon à un commencement d'union entre les particules des corps ? On objectera que cette cohésion n'est jamais très considérable. Est-il besoin de répondre que le nombre de points de contact possible dans une poudre abandonnée à elle-même ne peut pas l'être non plus et que, si l'on pouvait augmenter ces derniers, on parviendrait à changer cette cohésion en une union intime ?

Or, pour augmenter le nombre de points de contact d'une poudre d'un corps, il suffit de la soumettre à une pression assez forte pour que tous les espaces compris entre les fragments des corps soient comblés par les débris de ceux-ci. C'est là précisément ce que j'ai réalisé et ce sont les résultats obtenus que je désire faire connaître par les quelques pages suivantes. Je n'ignore pas que l'on a tenté de réunir de cette manière des fragments de verre et des fragments de quartz (1) ; on a échoué. A mon tour, j'ai échoué en partie pour ces substances, mais on verra, par l'ensemble des résultats obtenus, que la non-réussite n'a pas une cause

(1) *Voir* RÜHLMANN, *Handbuch der mechanischen Wärmetheorie*, t. I, p. 664.

essentielle, mais qu'elle dépend seulement de ce qu'on ne peut construire un compresseur ni assez rigide ni assez solide pour atteindre la pression sous laquelle le verre et le quartz se soudent.

La liaison des poudres des corps solides sous l'influence de la pression, c'est-à-dire d'un rapprochement des particules, peut être comparée, d'un autre côté, à la liquéfaction des gaz par la pression. A première vue, cette comparaison peut paraître téméraire, mais il n'en est rien si l'on accepte les idées de Clausius sur la nature des gaz et des liquides.

On le sait, d'après cette illustre physicien, dans l'état gazeux les molécules matérielles sont parfaitement indépendantes l'une de l'autre; elles sont à des distances telles qu'il ne s'exerce plus aucune attraction entre elles et que chacune se meut librement, en ligne droite, jusqu'à ce qu'un obstacle l'oblige à briser sa trajectoire et à changer sa vitesse. En réalité, les gaz que nous connaissons ne remplissent pas tout à fait ces conditions, mais nous disons que l'état gazeux est d'autant plus parfait que le rapprochement de cet état idéal est plus grand. Si l'on diminue de force, *à une température convenable,* les distances des molécules des corps gazeux, on pourra arriver à les contraindre à se mouvoir dans les sphères d'action les unes des autres et en ce moment le corps passera de l'état gazeux à l'état liquide.

Mais, quand nous pulvérisons un corps, faisons-nous autre chose que séparer des molécules qui étaient unies? Ne les portons-nous pas hors de leurs sphères d'action? Il est évident que dans une pulvérisation mécanique, c'est-à-dire réelle, ce sont des monceaux de molécules que nous détachons d'autres monceaux. Il n'importe. C'est là simplement une imperfection mécanique de laquelle on ne peut rien arguer quant au principe, et nous devons nous

rendre à cette considération que si nos moyens nous le permettaient, nous pourrions gazéifier un corps par la pulvérisation.

Ceci admis, il devient à peine nécessaire de faire remarquer que, si nous plaçons de nouveau ces amas de molécules dans leurs sphères d'action, elles se lieront et que, de cette manière, un paquet de poudre pourra devenir un bloc solide.

Ce qui montre, d'ailleurs, que cette proposition ne manque pas de fondement, c'est que l'on sait déjà, par expérience, qu'un mélange de poussière de houille et d'air atmosphérique détone comme un mélange de grisou et d'air à l'approche d'un corps enflammé. On a signalé aussi, chose plus curieuse certainement, des explosions de moulins à farine, dues à l'inflammation d'un mélange de farine et d'air (¹).

RÉSULTATS OBTENUS.

Je passe maintenant à la relation des résultats obtenus en soumettant à une pression plus ou moins forte des substances diverses. Celles-ci, au nombre de quatre-vingt-trois, se divisent comme il suit :

1. Métaux 8
2. Métalloïdes 6
3. Oxydes et sulfures 10
4. Sels 32
5. Corps carbonés 19
6. Mélanges différents, au nombre de huit, comprimés en vue de vérifier l'action de la pression sur la combinaison des corps.

Je n'ai pas comprimé toutes les substances avec lesquelles j'ai expérimenté, à haute température ; celles qui m'ont donné de bons résultats à la température ordinaire

(¹) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XIV, p. 144.

n'ont été comprimées qu'au moyen du premier appareil. On verra, du reste, que pour plusieurs corps une élévation de température est de moindre influence qu'on aurait pu le supposer.

I. — Métaux.

Ils sont rangés suivant la facilité avec laquelle ils se soudent et ont été essayés, excepté le zinc, à la température de 14°.

1. *Plomb.* — De la limaille de plomb, comprimée dans le vide, sous une pression de 2000^{atm} environ, se prend en une masse compacte dans laquelle il est impossible de retrouver le moindre vestige des grains de limaille, même à l'examen microscopique. La limaille de plomb se soude en *un seul bloc, identique à un bloc obtenu par fusion.*

Sous une pression de 5000^{atm}, le plomb ne résiste plus à la poussée du piston de l'appareil. Il fuit, *comme s'il était liquide,* dans toutes les fentes de l'appareil, et le piston est pressé jusqu'au fond du cylindre. Quand on ouvre l'appareil, on trouve partout des lamelles minces de plomb qui ont exactement l'aspect de celles qu'on obtient par le laminage.

Le poids spécifique du plomb soudé sous pression a été trouvé égal à 11,5013 au lieu de 11,3.

J'appelle dès maintenant l'attention sur ce fait que le plomb ne résiste pas à une pression de 5000^{atm}, non seulement parce qu'on trouvera souvent par la suite des faits semblables, mais surtout parce qu'il y a là une confirmation des expériences de M. Tresca sur *l'écoulement des solides.*

2. *Bismuth.* — Le bismuth est un métal très cassant : il est facile de le pulvériser ; nonobstant cela, il se soude sous pression avec facilité.

De la poudre fine de bismuth, soumise à une pression de 6000^{atm}, se prend en un bloc identique à ceux obte-

nus par fusion. Quand on casse ce bloc au marteau, on trouve la *cassure cristalline* comme celle du métal qui a été fondu. Ce fait remarquable ne se produit pas seulement chez le bismuth; nous le rencontrerons chez presque tous les corps qui se soudent sous pression et nous examinerons les conséquences qu'on peut en tirer.

La densité du bismuth comprimé est 9,8935 au lieu de 9,9; elle est donc identique.

3. *Étain.* — La liaison de la limaille d'étain est tout aussi parfaite que celle de la limaille de plomb ou de la poudre de bismuth sous une pression de 3000^{atm}. A 5000^{atm} l'étain commence à couler par les joints de la matrice, mais cet écoulement s'arrête bientôt; il reprend sous une pression de 5500^{atm}, s'arrête de nouveau, reprend sous une charge plus forte et ainsi de suite jusque 7500^{atm} où la coulée est continue.

4. *Zinc.* — La limaille de zinc se soude complètement sous 5000^{atm}; le bloc commence à peine à couler sous 7000^{atm}.

La liaison de la limaille de zinc est intéressante à observer de plus près, parce que, se faisant avec assez de peine, on peut voir facilement qu'elle ne dépend, en somme, que du contact intime des particules. Ce que révèle l'examen des blocs de zinc s'applique, d'ailleurs, à tous les corps sans aucune exception.

Quand on presse de la limaille de zinc sous 260^{atm} seulement, *les grains ne se soudent pas*. Sous une pression de 700^{atm} il y a un commencement de liaison; on peut retirer un bloc du compresseur, mais il se laisse casser très facilement et tombe alors en poussière. Quand on le regarde au microscope sous un grossissement de 50 diamètres seulement, on voit très distinctement *l'existence de vides entre les grains de limaille;* ceux-ci ne se touchent que par quelques points. Sous 2000^{atm} l'union est telle, qu'on peut limer le bloc; mais, quand on le martèle,

il se brise. La cassure, vue au microscope, présente encore des espaces vides entre les grains de limaille, en nombre bien moins considérable cependant; de plus, on distingue très nettement des grains qui se sont entièrement soudés. Sous 4000^{atm} les vides ont disparu davantage encore; il n'en reste que de très rares, qu'on a souvent de la peine à découvrir, et enfin, sous 5000^{atm}, la continuité est parfaite dans le bloc; aussi peut-on le pincer fortement dans un étau, le limer, le marteler comme un bloc obtenu par fusion.

J'ai comprimé ensuite de la poudre de zinc à la température de 130° environ, température à laquelle ce métal est le plus malléable. La poudre se soude mieux encore : le bloc a une *cassure cristalline*.

5. *Aluminium*. — Sous une pression de 4000^{atm}, la liaison de la limaille est encore faible : on ne peut limer le bloc obtenu sans arracher les grains de limaille primitifs. Sous 5000^{atm} le bloc peut être limé, mais il est encore cassant au marteau. 6000^{atm} de pression rendent la liaison parfaite; l'aluminium commence à être plastique. Le poids spécifique du bloc est de 2,5615, c'est-à-dire égal à celui d'un bloc fondu.

6. *Cuivre*. — Le cuivre en limaille se comporte comme l'aluminium.

7. *Antimoine*. — J'ai comprimé de la poudre d'antimoine aussi fine que possible et non de la limaille, parce que, l'antimoine en poudre fine étant tout à fait dépourvu d'éclat métallique, il devenait intéressant de savoir à quel moment cet éclat reparaîtrait.

L'antimoine se soude plus difficilement que le cuivre ou l'aluminium. Sous une pression de 5000^{atm}, la surface du bloc obtenu reprend l'éclat métallique, mais le centre reste pulvérulent et gris mat. En variant la pression à partir de 5000^{atm}, on peut suivre les progrès de la liaison; l'éclat métallique, qui paraît d'abord à la surface, gagne de

plus en plus la profondeur, ce qui est naturel, puisque dans le milieu de la poudre il y a plus de force perdue qu'à la surface.

8. *Platine.* — Enfin j'ai soumis à la pression de la mousse de platine. Sous 5000^{atm} il y a un commencement de liaison; la surface du bloc obtenu a l'éclat métallique, mais le bloc lui-même est encore friable, la cassure terne. Je ne suis pas parvenu, à l'aide de pressions plus élevées, à obtenir une liaison aussi parfaite qu'avec les métaux précédents.

Si l'on récapitule les résultats obtenus, on remarque que les métaux ont la faculté de se souder sous pression, mais que cette faculté est variable d'une espèce à l'autre; elle est très développée chez le plomb et, sous pression égale, se manifeste faiblement chez le platine. Si l'on se demande avec quelle propriété physique cette faculté est en rapport, il saute aux yeux qu'elle est en relation inverse avec *la dureté*; l'ordre des métaux précédents est précisément celui de leur dureté.

Cela étant, on peut généraliser ce résultat et dire que des métaux plus mous que le plomb, tels que le sodium ou le potassium, se souderont sous une pression plus faible que le plomb, et que des fragments de métaux plus durs que le platine ne se souderont que sous des pressions plus considérables. La dureté d'un corps allant en général en diminuant quand sa température grandit, nous pourrons conclure que les métaux se souderont d'autant plus facilement à des températures élevées qu'ils deviendront plus mous. Ainsi le fer, qui se ramollit fortement avant de fondre, se soude avec facilité.

Il est à peine nécessaire d'ajouter que l'on ne pourra pas, en pratique, souder par la pression de la poudre d'acier ou de la poudre de corps plus durs encore, parce que, pour réussir, il faut que la matière qui sert à la construction

de la matrice soit plus dure que le corps à souder, sinon elle serait pénétrée par celle-ci. D'un autre côté, de ce résultat, *négatif a priori*, on ne peut pas conclure que l'acier n'ait pas la faculté de se souder sous pression, pas plus qu'on ne peut conclure de ce que l'on n'a pas encore fondu l'osmium que ce métal soit infusible.

II. — Métalloïdes.

1. *Soufre.* — Le soufre se présentant sous trois états allotropiques différents, j'ai essayé successivement ces trois variétés.

1° Du *soufre prismatique* transparent, fraîchement préparé, a été soumis à une pression de 5000^{atm} à la température de 13° ; il s'est moulé en un bloc opaque, beaucoup plus dur que ceux qu'on obtient par fusion. Examiné au microscope dans la cassure, il s'est montré identique au soufre octaédrique. Il y avait lieu de soupçonner la transformation de la variété prismatique en variété octaédrique.

Pour m'assurer de la chose, j'ai déterminé le point de fusion d'un fragment du bloc de soufre formé et je l'ai trouvé à 115° : or le soufre prismatique fond, comme on sait, à 120°, et le soufre octaédrique de 111° à 114°. La densité du bloc était d'ailleurs de 2,0156 au lieu de 2,05, qui est celle du soufre octaédrique ; le soufre prismatique a une densité de 1,96. Ces faits s'accordent pour témoigner de la transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique.

2° *Soufre plastique.* — Du soufre plastique, fraîchement préparé, supporte sans modification *immédiate* une pression de 3000^{atm} ; mais une pression de 6000^{atm} le change en quelques instants en soufre octaédrique. Ce changement commence à s'effectuer sous 5000^{atm} ; la surface du bloc se

couvre alors d'une croûte cassante de soufre octaédrique, tandis que l'intérieur reste plastique.

Ainsi, si l'on oblige, par un effort mécanique, le soufre prismatique ou le soufre plastique à prendre la densité plus grande du soufre octaédrique, le soufre prend l'état allotropique qui correspond à la plus grande densité. Ce fait n'est pas isolé : nous le rencontrerons par la suite sous une forme variée.

3° *Soufre octaédrique.* — Ce soufre se soude sous pression avec grande facilité; il suffit d'une pression de 3000^{atm} pour obtenir des blocs irréprochables.

2. *Phosphore amorphe.* — Le phosphore rouge qui a servi a été lavé, au préalable, à l'alcool et à l'eau, puis séché à 120°.

Sous une pression de 6000^{atm} la poudre ne se soude presque pas dans l'intérieur du bloc, elle s'agglomère seulement; mais il en est autrement de la surface et surtout des endroits où il y a eu glissement ou bien laminage du phosphore entre le piston et le cylindre de l'appareil. Là, le phosphore a pris, d'une manière complète, un *éclat métallique gris d'acier,* et il est compacte. Cette pellicule métallique était trop mince pour que l'on pût s'assurer si elle était bien formée de phosphore de la variété métallique que l'on obtient en chauffant du phosphore amorphe, dans le vide, à une température de 500°, ou en dissolvant au rouge du phosphore dans du plomb et laissant cristalliser; mais elle en avait entièrement l'aspect.

Sous une pression plus forte, 10000^{atm}, les phénomènes précédents ont été mieux accusés, mais ils n'ont pas changé de caractère.

S'il est permis de tirer une conclusion du fait précédent, il paraîtrait que le phosphore amorphe se changerait, sous pression suffisante, en phosphore métallique qui est cristallin, comme on sait, et d'une densité plus grande que le

phosphore amorphe ([1]); en un mot, on serait en présence d'un phénomène du même ordre que celui que le soufre a permis de constater.

3. *Carbone amorphe.* — Le carbone amorphe obtenu par la calcination en vase clos du sucre ne se soude absolument pas, même sous la plus forte pression que j'aie pu déterminer. Ce corps paraît doué d'une élasticité énorme. En effet, la matrice de l'appareil ayant été remplie de ce carbone en poudre jusqu'à une certaine hauteur, le piston a été enfoncé à la main d'abord, puis par l'action de la plus forte pression; lorsque l'appareil a été ouvert ensuite, j'ai retrouvé le carbone occupant le *même volume dans la matrice* que celui qu'il avait pris sous l'effort de la main, et les fragments n'accusaient aucune trace de liaison ni même d'agglomération.

4. *Graphite.* — Cette variété de carbone a donné des résultats différents. Sous une pression de 5500^{atm} déjà, le graphite en poudre se prend en un bloc qui présente la même solidité qu'un morceau de graphite naturel.

III. — Oxydes.

1. *Peroxyde de manganèse.* — Du peroxyde de manganèse pur, obtenu par réduction du permanganate de potassium séché et privé d'eau d'hydratation par l'action de la chaleur, a été soumis à une pression de 5000^{atm}. Il s'est formé un bloc d'une grande dureté, absolument noir, tandis que la poudre était brun foncé; la cassure de ce bloc était brillante, et, vue au microscope, elle se présentait avec un aspect cristallin identique à celui de la *pyrolucite naturelle.* J'ai montré ce produit, comme les

([1]) *Voir* V. v. Richter, *Kurzes Lehrbuch der unorganischen Chemie;* Bonn, 1875, p. 120.

autres d'ailleurs, à un assez grand nombre de personnes compétentes, entre autres à mon collègue et ami M. L.-L. de Koninck, et toutes ont été de cet avis qu'il n'y avait aucune différence apparente entre le peroxyde de manganèse en bloc que j'avais obtenu et la pyrolucite naturelle.

Je ferai remarquer qu'ici encore le fait de la liaison de la poudre est accompagné de la cristallisation de la matière.

2. *Alumine.* — La substance employée a été obtenue par précipitation du sulfate d'aluminium par le carbonate d'ammonium, lavage et dessiccation à 140°.

Sous 5000^{atm}, cette matière se soude; elle *devient translucide* avec tendance à *la transparence;* elle acquiert un reflet bleuâtre et ressemble entièrement à l'espèce minérale connue sous le nom de *halloysite,* qui est un silicate hydraté d'aluminium.

Dans aucun cas les blocs d'alumine obtenus n'ont présenté une grande dureté; ils se laissaient facilement entailler au couteau : il paraît donc sans fondement de conclure que si la pression avait été plus forte l'alumine se serait changée en *corindon* ou en une variété analogue. Sous cette pression de 5000^{atm} elle coule déjà comme un liquide; je n'ai donc pu la soumettre à une pression plus forte.

3. *Oxyde jaune de mercure.* — Ce corps se soude difficilement sous l'action de la pression; 4000^{atm} laissent le centre de la masse pulvérulent, mais à la surface, et surtout où il y a eu glissement ou laminage, l'oxyde devient transparent et se soude. L'examen microscopique révèle que toute la surface du bloc est comme couverte d'un vernis jaune brunâtre transparent; on peut l'enlever en écailles. Toute cette surface était parsemée de fines gouttelettes de mercure, d'autre part le cylindre du compresseur était terni : il y a donc eu réaction chimique entre l'oxyde de mercure et le fer de l'appareil.

Une pression plus forte donne plus de vigueur aux phénomènes précédents.

4. *Oxyde rouge de mercure.* — Se comporte comme le précédent; la surface du bloc est, comme tantôt, transparente, jaune brunâtre.

5. *Silice.* — Ce corps donne un résultat nul. J'ai employé du sable fin et de la silice précipitée et séchée : sous les plus fortes pressions, il n'y a qu'un commencement de liaison.

Cet échec provient de la dureté trop grande de la silice : en effet, le cylindre d'acier du compresseur était *incrusté de grains de sable* et fortement détérioré.

Il est clair que, si le cylindre n'offre pas la résistance nécessaire pour s'opposer à la fuite de la substance à comprimer, il devient impossible de lui faire supporter une pression suffisamment élevée.

IV. — Sulfures.

1. *Sulfure de zinc.* — Je me suis servi de sulfure de zinc amorphe obtenu par voie chimique.

Une pression de 5000^{atm} soude la poudre blanche amorphe de ce sulfure en une masse compacte, très dure et qui est intéressante à plus d'un point de vue. Ainsi toute la surface extérieure du bloc obtenu avait un commencement d'éclat métallique gris; l'intérieur, au contraire, avait un aspect saccharoïde et se composait d'un amas de fragments de cristaux parfaitement transparents : ils rappelaient tout à fait la blende naturelle.

2. *Sulfure de plomb.* — La poudre a été obtenue par précipitation chimique.

La poudre noire amorphe de cette substance se soude sous une pression de 6000^{atm} et cristallise. Le bloc obtenu possède, à sa surface, un éclat métallique parfait, identique à celui de la galène naturelle. Au microscope on ne saisit pas de différence entre ces corps.

La cassure du bloc est conchoïde, noire, mais elle présente des points cristallins assez nombreux, brillants, feuilletés comme la galène. Nous voyons donc ici également que les parties de la surface qui ont été mieux soutenues dans la matrice ont pris un éclat métallique plus continu ; le centre est un mélange de cristaux et de sulfure de plomb amorphe.

3. *Sulfure d'arsenic.* — Obtenu aussi par précipitation chimique.

Ce corps cristallise, en se soudant, sous une pression de 6000^{atm}. La poudre amorphe jaune se change en une *masse compacte rougeâtre,* à cassure saccharoïde, dans laquelle on découvre, au microscope, des cristaux brisés de dimension relativement forte.

Le sulfure d'arsenic obtenu par précipitation n'est pas amorphe ; on y découvre, au microscope, de très petits cristaux ; ces cristaux paraissent s'être soudés en d'autres plus grands sous la pression à laquelle ils ont été soumis.

4 et 5. *Sulfure de mercure et sulfure de fer.* — Ces corps se soudent difficilement sous l'action de la pression ; ils s'agglomèrent, mais la masse obtenue reste friable. On n'observe aucun changement physique après la compression, aucun vestige de cristallisation. L'agglomération est surtout imparfaite chez le sulfure de fer, qui a été fondu ; ce corps est très dur et s'incruste, sous pression, dans le cylindre de l'appareil.

V. — Sels.

a. Chlorures, bromures, iodures.

1. *Chlorure d'ammonium.* — De la poudre obtenue par sublimation s'est soudée d'une manière parfaite sous une pression de 4000^{atm}. Le bloc obtenu était comparable à de la gélatine sèche sous le rapport de la transparence. Il avait un aspect corné et présentait une grande dureté.

2. *Chlorure de potassium.* — Des fragments de ce corps se soudent avec facilité sous une pression de 5000^{atm} ; on obtient des blocs qui présentent des parties transparentes comme du verre.

3. *Chlorure de sodium.* — La liaison de ce corps est également facile et conduit à des blocs très translucides, parfaitement transparents sur les bords.

4. *Chlorure de plomb.* — Les petits cristaux de chlorure de plomb se soudent en un bloc très dur, opaque en masse, mais transparent comme du verre où il a subi un laminage.

5. *Chlorure mercurique* ($HgCl^2$). — Bloc opaque très dur.

6. *Bromure de potassium.* — Se comporte comme le chlorure de potassium ; la liaison est parfaite, le bloc obtenu est transparent et sous une pression dépassant 5000^{atm} la substance s'écoule comme un liquide.

7. *Bromure de plomb.* — Identique au chlorure de plomb.

8. *Iodure de potassium.* — Ne diffère en rien du chlorure ou du bromure de potassium.

9. *Iodure de mercure* (HgI^2). — Ce corps est le plus intéressant de cette série, parce qu'il montre, d'une façon saisissante, le rôle que joue le pouvoir de cristalliser dans la soudure des poudres.

L'iodure de mercure que j'ai employé a été obtenu par précipitation et *lavé à froid;* la poudre, rouge vif, était amorphe et ne présentait, vue au microscope, que de rares cristaux.

Sous une pression de 4000^{atm} déjà, elle se soude en un bloc dont la surface est transparente jusqu'à une faible épaisseur. La cassure du bloc scintille dans un rayon de lumière vive; elle a une couleur un peu violacée, et, au microscope, elle se présente comme *un amas de fragments de cristaux transparents.* Par places isolées, on trouve

encore de la poudre amorphe qui contraste avec les cristaux et dont la couleur moins violacée appelle l'attention.

Des fragments de blocs d'iodure de mercure ainsi formés ont été comprimés de nouveau : ils se sont soudés et l'on peut même dire *pétris*, comme s'ils avaient été pâteux [1].

b. Sulfates.

10. *Sulfate de sodium cristallisé* (Na^2SO^4, $10H^2O$). — Se soude avec grande facilité sous 3000^{atm} et ne supporte pas une pression de 5000^{atm}; il s'écoule complètement sous cette charge.

11. *Sulfate de zinc cristallisé* ($ZnSO^4$, $7H^2O$). — Se soude sous 5000^{atm} en un bloc très dur, d'une homogénéité parfaite, transparent sur les bords.

12. *Sulfate de cuivre cristallisé* ($CuSO^4$, $5H^2O$). — On sait que ce sel, qui est bleu foncé quand il est en grands cristaux, est presque blanc en poudre fine. Le retour de cette couleur bleu foncé permet de saisir facilement le degré de liaison de la poudre.

Sous une pression de 3000^{atm}, il y a un commencement de liaison, la masse n'est bleue que sur les bords; à 4000^{atm}, elle est bleue partout, mais plus pâle, cependant, qu'un cristal de la même substance; enfin, à 6000^{atm}, la couleur bleue a entièrement reparu, et le bloc obtenu était transparent et plus dur qu'un cristal.

(Ce sulfate de cuivre réagit, quoique à l'état solide, avec le fer du compresseur : le cylindre était couvert, intérieurement, d'une légère pellicule de cuivre métallique.)

13. *Sulfate d'aluminium sec.* — Liaison imparfaite

---

[1] Il eût été intéressant de comparer l'iodure rouge et l'iodure jaune.
(*Note du Rédacteur.*)

même sous 6000^{atm}; il ne se manifeste aucune tendance à la transparence.

14. *Alun ammoniacal.* — Semblable au précédent.

15. *Gypse.* —La liaison de la poudre de ce corps est aussi imparfaite ; les blocs qu'on obtient sont durs, à la vérité, mais en les forant on les brise en morceaux.

16, 17 et 18. *Sulfate de zinc anhydre, sulfate de plomb et sulfate d'aluminium anhydre.* — La poudre d'aucun de ces trois sulfates ne se soude, même à la plus forte pression. Remarquons encore une fois que ces trois corps sont amorphes et qu'ils n'ont aucun, lorsqu'ils sont anhydres, un pouvoir de cristalliser bien prononcé.

A chaud, à la température de fusion de l'étain, *la liaison a lieu :* on obtient des blocs durs, dont la surface est couverte d'une couche transparente, épaisse pour le sulfate de plomb et faible pour les autres corps.

c. Azotates.

19. *Azotate de potassium.* — Comme je l'avais déjà constaté lors de mes expériences préliminaires, ce corps se soude avec facilité. Il suffit d'une pression de 2000^{atm} pour obtenir, au moyen d'une poudre, un bloc parfaitement homogène, translucide sur les bords. Sous une pression de 3000^{atm}, il devient plastique comme de la cire.

20. *Azotate de sodium.* — Semblable au précédent. Il en diffère seulement par une tendance moins marquée à la transparence.

d. Carbonates.

21. *Carbonate de sodium sec amorphe.* — Ce sel s'agglomère sous une pression de 5500^{atm} et forme un bloc solide opaque dans lequel on trouve encore facilement les grains constituants.

22. *Carbonate de sodium cristallisé* ($Na^2CO^3, 10H^2O$). — Le sel cristallisé se soude avec facilité ; on obtient des blocs transparents comme du verre par places. Sous une pression de 5500^{atm}, le sel s'écoule lentement.

23. *Carbonate de zinc précipité.* — Se soude en blocs durs opaques sous une pression de 7000^{atm}.

24. *Craie.* — Ce carbonate se lie sous unc pression de 5000^{atm} en blocs qui ont la même consistance et la même dureté que les bâtons de craie qui servent à l'écriture ; il ne devient jamais plastique.

25. *Spath d'Islande.* — Le spath d'Islande forme des blocs sous 6000^{atm}, mieux soudés, plus durs que les blocs de craie, mais la liaison est cependant imparfaite.

26. *Carbonate de plomb* (précipité). — Résultat nul sous toute pression.

e. Hyposulfite.

27. *Hyposulfite de sodium.* — Ce sel se soude facilement. Sous une pression de 4000^{atm} on obtient des blocs transparents comme du verre, dans lesquels toute trace de fragments a par conséquent disparu. Sous une pression plus forte ce corps est plastique et coule comme un liquide.

f. Phosphates.

28. *Phosphate de sodium* ($Na^2HPO^4, 10H^2O$) — Sous 5000^{atm} il se prend en un bloc qui a tous les caractères physiques du précédent.

29. *Phosphate d'aluminium* précipité. — 6000^{atm} de pression transforment la poudre de ce corps en une masse translucide, transparente sur les bords, très dure, à cassure porcelanique.

30. *Borax cristallisé.* — Ce corps se soude difficilement. Sous une pression de 7000^{atm} on obtient un bloc, dur à la

vérité, mais dans lequel la cassure passe entre les fragments soudés et non à travers ceux-ci.

31. *Borax fondu.* — Union presque nulle.

32. *Verre.* — Le verre est également trop dur pour se souder sous pression dans un appareil en acier. Les fragments de verre s'incrustent déjà dans le cylindre sous une pression de 6000^{atm}. Quand on ouvre l'appareil, le bloc en voie de formation se brise immédiatement.

VI. — Corps carbonés.

1. *Cire.* — Le résultat de la compression de fragments de cire était à prévoir ; aussi ai-je eu plutôt pour objet, en expérimentant avec cette substance, de connaître avec quelle facilité la liaison a lieu.

A une température de 13°, sous la pression minima de l'appareil, soit 260^{atm}, la liaison est déjà parfaite ; la plus forte pression que la cire puisse supporter à cette température est environ 500^{atm} ; sous 700^{atm}, elle s'écoule comme de l'eau.

2. *Paraffine.* — Ce corps se soude presque aussi facilement que la cire ; mais, chose assez curieuse, bien que la paraffine cède plus facilement, dans les conditions ordinaires, que la cire à un instrument tranchant et paraisse alors plus molle, elle supporte mieux la pression ; c'est ainsi qu'elle ne s'écoule que sous 2000^{atm}, et on peut l'obtenir en blocs plus transparents que ceux qui ont été fondus.

3. *Camphre.* — Des fragments de cristaux de camphre représentent la masse qui se soude le plus parfaitement sous l'action de la pression. On obtient déjà sous 3000^{atm} un bloc de camphre *de la plus grande transparence,* dans lequel n'existe même plus la moindre fissure.

4. *Gomme arabique.* — De la gomme arabique en poudre fine se soude, sous une pression de 5000^{atm}, en un bloc translucide dans lequel on ne peut trouver la trace

de grains. La cassure de ce bloc est identique à celle d'un morceau de gomme obtenu par évaporation de sa solution. Ce corps, qui est très cassant dans les conditions ordinaires, est plastique sous la pression de 5000^{atm} et reçoit avec la plus grande facilité l'empreinte d'objets durs.

5. *Amidon.* — Les résultats obtenus avec ce corps sont intéressants. Lorsque la pression a atteint 6000^{atm}, l'amidon se soude en un bloc d'une grande dureté et *transparent sur les bords*. A l'aide du microscope, on voit que toute la surface du bloc est d'une transparence parfaite jusqu'à une certaine profondeur. En enlevant cette pellicule et en l'examinant attentivement, il est impossible d'y trouver la trace de grains d'amidon, même avec un fort grossissement. On ne peut mieux comparer cette pellicule qu'à celle qui se forme quand on abandonne à l'évaporation une couche mince d'empois.

La cassure du bloc d'amidon est porcelanique, et les arêtes des fragments sont assez dures pour trancher la peau de la main.

J'ai comprimé ensuite de l'amidon humide sous 5000^{atm}. Il s'est produit un partage dans la masse. Toute l'eau a formé avec une partie de l'amidon de l'empois qui s'est écoulé du cylindre, et il est resté dans celui-ci de l'amidon sec. Quand l'amidon est assez humide pour former pâte, il fuit sous le piston de l'appareil et l'on ne peut le comprimer. En résumé, l'amidon perd sa texture organisée sous forte pression, et il forme à froid de l'empois avec l'eau.

6. *Ouate.* — Les résultats obtenus avec l'amidon m'ont engagé à comprimer de la cellulose. Celle-ci se comporte autrement que l'amidon : lorsque la ouate est sèche, il n'y a pas de liaison entre les fibres, même sous une pression de 10000^{atm} ; quand elle est humide, au contraire, et qu'on la soumet à une pression de 6000^{atm}, *elle perd complète-*

ment sa texture organisée. Les longues fibres sont comme hachées en fragments imperceptibles. Au microscope, on reconnaît cependant la texture fibreuse des fragments.

Ce résultat est facile à interpréter; en effet, les fibres humides sont gonflées par l'eau, et, par la compression, les poches qui retiennent l'eau se déchirent, les fibres se coupent.

7. *Cire à cacheter.* — Se soude et se moule, sous une pression de 5000^{atm}, à la température de 16°, comme si elle était fondue.

8. *Colophane.* — Se soude plus difficilement; la trace de la réunion des fragments ne s'efface pas.

9. *Éosine.* — Cette substance colorante est fournie aujourd'hui par le commerce à l'état de poudre rouge; au microscope, on voit que les grains de cette poudre sont de petits cristaux.

Sous une pression de 4000^{atm} déjà, ces petits cristaux se soudent en un bloc de *couleur verte chatoyante.* Brisé, les surfaces de rupture montrent un mélange de parties vertes et de parties rouges. L'examen microscopique apprend que toutes les parties vertes sont des surfaces de cristaux et les parties rouges des fragments de cristaux.

L'éosine devient donc, par la pression, comme la fuchsine, verte par réflexion.

10 et 11. *Houille maigre et houille grasse.* — De la poudre fine de houille, grasse ou maigre, se soude sous une pression de 6000^{atm} en un bloc solide, *brillant* et qui, sous cette pression, se moule avec la plus grande facilité. Ainsi la houille, si cassante dans les conditions ordinaires, devient plastique sous une pression suffisante; cela peut servir à faire comprendre comment les plis de terrains anciens ont pu se faire.

12. *Tourbe.* — J'ai comprimé de la tourbe hollandaise de la province de Drente et de la tourbe belge des environs

de Spa. Ces deux variétés étaient de couleur brunâtre et présentaient encore beaucoup de matières à texture organisée.

Sous une pression de 6000^{atm} la tourbe se change en un bloc noir brillant, dur, *ayant tout l'aspect physique de la houille;* la cassure des bords de ces blocs présentait même, vue au microscope, l'allure feuilletée de la houille. *La texture organisée avait complètement disparu.* Enfin, sous cette pression de 6000^{atm}, la tourbe est plastique et s'écoule dans les fentes du compresseur.

La ressemblance physique de ce produit avec la houille était telle que toutes les personnes auxquelles je l'ai montré, sans les prévenir de l'origine, l'ont pris pour un fragment de houille.

J'ai chauffé des morceaux de ces blocs en vase clos et j'ai obtenu un coke gris, à éclat métallique imparfait, compacte, ne différant en rien du coke obtenu au moyen de la houille.

Ces résultats montrent, je crois, que la pression n'a pas dû être étrangère à la formation de la houille dans la nature. On se souvient que M. Fremy a présenté à l'Académie des Sciences de Paris un travail (¹) dans lequel il a démontré que les principaux corps contenus dans les cellules des végétaux, soumis à la double influence d'une température de 200° à 300° et de la pression, produisent des substances qui présentent une grande analogie avec la houille.

D'après ce que je viens de faire connaître, une élévation de température est inutile pour changer la tourbe en houille, et il est infiniment probable même que la surface de la Terre n'a pas été soumise, depuis l'époque houillère, à une température de 200° à 300°. Du reste, M. Fremy pense lui-même que les végétaux, avant de devenir de la

---

(¹) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 1048.

houille, se seraient changés en tourbe, ce qui se fait sans grande élévation de la température. Le procédé de la formation de la houille pourrait donc avoir été celui-ci :

1° Changement des substances végétales en tourbe par la fermentation sous l'eau ;

2° Changement de la tourbe en houille sous l'action de la pression.

13. *Noir animal.* — Résultat négatif sous toute pression.

14. *Acide oxalique.* — Se soude facilement en un bloc présentant un commencement de transparence.

15. *Acide tartrique.* — Liaison moins parfaite que celle de l'acide oxalique.

16. *Sucre.* — Liaison imparfaite ; le bloc reste friable même lorsque la pression a été de 6000^{atm}.

17. *Acétate de potassium.* — Ce sel se soude parfaitement : les blocs obtenus sont très durs ; ils commencent à s'écouler sous la pression de 4000^{atm}.

18. *Ferrocyanure de potassium.* — Ce sel jaune est blanchâtre quand il est en poudre.

Il se soude, sous 5000^{atm}, en une masse très dure, jaunâtre, mais qui manque de transparence.

19. *Ferricyanure de potassium.* — Il se soude beaucoup plus difficilement que le précédent.

VII. — Réactions chimiques déterminées par la pression.

On sait que, si l'on compare la somme des volumes occupés par deux corps *avant* leur réaction chimique à la somme des volumes occupés *après* la réaction, on peut diviser les actions chimiques en deux classes bien distinctes : la première comprend les actions qui sont accompagnées d'une *augmentation* du volume occupé par les corps ; la seconde comprend celles qui sont accompagnées d'une *diminution* du volume des corps réagissants.

Ainsi l'action de l'acide sulfurique sur le carbonate de calcium appartient à la première classe

$$CaCO^3 + H^2SO^4 = CaSO^4 + H^2O + CO^2,$$

parce que la somme des volumes $CaSO^4 + H^2O + CO^2$ est plus grande que la somme des volumes $CaCO^3 + H^2SO^4$ (la pression restant la même, bien entendu).

D'autre part, la réaction

$$CaO + CO^2 = CaCO^3$$

appartient à la seconde classe.

L'influence de la pression sur les réactions de la première classe a été étudiée surtout par MM. Cailletet (¹) et Pfaff (²).

D'après M. Cailletet, une pression variant de 60^{atm} à 120^{atm} empêcherait l'action des plus forts agents chimiques; ainsi le zinc ne réagirait plus sur l'acide sulfurique dans ces conditions.

M. Pfaff a vérifié les résultats de M. Cailletet. Il s'est servi, pour cela, d'un cristal de quartz dans lequel on avait foré une cavité cylindrique; celle-ci était fermée par une plaque en gutta-percha couverte d'une autre en acier. L'appareil pouvait être exposé à une pression de 2000^{atm} sans s'ouvrir.

Ayant introduit dans la cavité de l'acide azotique étendu d'eau et du spath calcaire, M. Pfaff constata que la réaction s'arrêtait à la pression de 60^{atm}, la température étant 10°-15°. Pour l'acide sulfurique et le zinc, la pression monta jusqu'à 80^{atm}, puis la réaction s'arrêta aussi. On constata également que le plâtre ne s'hydratait pas sous une pression de 40^{atm} et que le papier ne s'imbibait plus d'eau sous pression.

(¹) *Naturforscher*, t. V, p. 4.

(²) *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 1871.

Je me suis surtout attaché à chercher l'effet de la pression sur les réactions de la seconde classe.

1° Quand on mélange à froid de la limaille de cuivre avec du soufre grossièrement pulvérisé, il ne s'établit aucune action chimique entre ces deux corps sous la pression atmosphérique, mais sous une pression de 5000^{atm} la combinaison est *complète*. Il se forme du sulfure cuivreux (Cu^2S) *cristallisé* noir, et l'on ne peut plus découvrir, à l'aide du microscope, la moindre parcelle de cuivre métallique. La réaction ne s'est donc pas seulement établie là où le cuivre et le soufre se touchaient, mais elle a gagné toute la masse du cuivre. L'examen du produit de la réaction fait naître cette conviction que le soufre a pénétré, pour ainsi dire, dans le cuivre, et non le cuivre dans le soufre; en effet, le soufre ayant été en excès par rapport au cuivre, on voit disséminés dans toute la masse les grains de soufre qui n'ont pas pris part à la réaction.

Ainsi, la réaction du soufre et du cuivre, qui n'a lieu, dans les conditions ordinaires de pression, qu'à une température élevée, se produit sous forte pression à la température ordinaire. La raison de ce fait se trouve sans doute dans la diminution qu'éprouve la somme des volumes de cuivre et de soufre mélangés, pendant la combinaison; la contraction est telle, que 138^{vol} de $Cu + S$ deviennent 100^{vol} de Cu^2S.

2° Un mélange grossier de chlorure mercurique et de limaille de cuivre a été exposé à une pression de 5000^{atm}: il y a eu un échange complet entre le cuivre et le mercure. Vu au microscope, le produit de la réaction montrait, à la place de chaque grain de limaille de cuivre, une gouttelette de mercure: le cuivre avait formé du chlorure cuivreux (Cu^2Cl^2) avec la totalité du chlore; il ne s'est pas produit de chlorure cuivrique.

3° On peut mélanger imparfaitement de l'*iodure de po-*

tassium bien sec avec du *chlorure mercurique également sec* sans que les deux corps réagissent sensiblement; mais, quand on comprime le mélange de ces corps, *qui est blanc,* à 2000^{atm}, il se forme un bloc *rouge* composé d'iodure de mercure et de chlorure de potassium; toute trace de sel incolore disparaît, et la masse se présente comme si les deux sels avaient coulé l'un dans l'autre.

4° Les réactions précédentes sont conformes aux lois de l'affinité. Ce sont des réactions directes, car le chlore a plus d'affinité pour le potassium que l'iode, et le cuivre a plus d'affinité pour le chlore que le mercure. Ces réactions ont donc lieu suivant la pente des affinités. On peut se demander si des réactions inverses ne se produiraient pas sous pression comme elles ont souvent lieu lorsque les corps sont dissous ou lorsqu'ils sont portés à une température élevée.

Pour m'assurer de la chose, j'ai comprimé un mélange d'*iodure de potassium* et de *sulfure de mercure*. Le mélange s'est soudé en un bloc, mais il n'y a eu aucun vestige de réaction chimique.

5° J'ai comprimé un mélange de sulfure ferreux et de soufre dans l'espoir d'arriver à former du bisulfure de fer ou de la pyrite. Le produit de la compression n'a pas pris l'éclat métallique jaune de la pyrite, mais il était formé de sulfure de fer de couleur noire, *insoluble dans l'acide sulfurique*. Le soufre paraissait s'être dissous dans le sulfure ferreux. Je n'ai pas procédé à une analyse quantitative de cette substance, parce que le degré de pureté indispensable n'a pu lui être donné.

6° Pour vérifier l'action de la pression sur les réactions de la première classe, j'ai comprimé un mélange d'oxyde de mercure et de soufre. Aucune réaction chimique n'a eu lieu; le soufre paraît seulement avoir dissous l'oxyde de mercure.

7° J'ai comprimé ensuite un mélange intime d'acide tar-

trique et de carbonate de sodium sec; il ne s'est pas dégagé la moindre trace d'anhydride carbonique.

8° Si l'on comprime, au contraire, du carbonate de sodium mélangé à de l'anhydride arsénique, il y a production abondante d'anhydride carbonique et formation d'arséniate de sodium.

S'il demeure donc vrai que la pression empêche les réactions qui sont accompagnées d'une augmentation de volume, on ne doit pas perdre de vue cependant que l'affinité chimique joue un rôle considérable dans le phénomène : c'est ce qui découle des expériences 7° et 8°.

CONCLUSIONS.

De l'ensemble des expériences que je viens de faire connaître on peut conclure en premier lieu, je crois, que les corps solides jouissent de la propriété de se souder lorsqu'ils sont en contact intime.

Cette propriété est plus ou moins prononcée chez les différents corps, et elle paraît être une fonction de la dureté. Des corps mous se soudent facilement, des corps durs difficilement. Cependant il semble que cette propriété dépende d'un autre élément encore.

D'après ce qui précède, nous pouvons diviser les corps en deux classes : les corps cristallisés ou accidentellement amorphes, et les corps amorphes à proprement parler. Tous les corps cristallisés ont montré la propriété de se souder, sans aucune exception, et même, lorsque la poudre d'un corps accidentellement amorphe était comprimée, on retirait du compresseur un corps à cassure cristalline : la cristallisation s'était opérée sous l'influence de la pression. On doit conclure de là que l'état cristallin est, aussi bien que la mollesse, une des conditions de la liaison des corps solides et de plus que, pendant que les grains d'une poudre se soudent, l'attraction des particules a lieu suivant les directions des axes cristallins.

Il est même probable que la mollesse n'est qu'une condition secondaire dans la production du phénomène de la liaison, qu'elle n'agit pas comme cause active, mais seulement parce qu'elle favorise le rapprochement parfait des particules solides sous l'influence de la pression et qu'elle n'empêche pas l'orientation des molécules dans la direction des axes cristallins.

D'un autre côté, la classe des corps amorphes, à proprement parler, comprend des substances qui se soudent très facilement : telle est la cire, et d'autres qui ne se soudent pas, comme le carbone amorphe. Nous devons donc distinguer deux qualités chez ces derniers, et l'on est naturellement amené à rappeler une remarque faite depuis longtemps déjà : il est des corps mous, tels que la poix, *qui coulent lentement* à la température ordinaire sous une charge faible ou seulement sous l'action de leur propre poids; il en est d'autres, plus mous cependant, tels que le suif, qui se comportent d'une manière différente et ne coulent pas. Cette différence qui se révèle chez les corps mous sous le rapport de la *fluidité* sous la pression ordinaire pourrait bien se traduire aussi sous une forte pression. On pourrait dire alors que des corps amorphes, comme la gomme arabique, seraient comme la poix, sous forte pression.

Si la chose était nécessaire, on pourrait même nommer le groupe des corps amorphes qui se soudent *le groupe des corps ciroïdes* et l'autre *le groupe des corps aciroïdes*.

Le résultat général est, en un mot, que l'état cristallin favorise la liaison des corps solides, mais que l'état amorphe ne l'empêche pas toujours.

Quant à la raison intime de la liaison des corps, elle ne découle pas nécessairement des expériences précédentes, mais il est permis de remarquer que les faits qui viennent d'être décrits ne diffèrent pas, au fond, de ceux qu'on ob-

serve tous les jours quand deux gouttes d'un même liquide arrivent à se toucher, et qui se terminent par la confusion des gouttes en une seule. On objectera qu'il n'y a rien de commun, sous ce rapport, entre un corps liquide et un corps solide. Cependant la différence ne paraît plus si grande si l'on se rappelle que sous forte pression les solides s'écoulent comme les liquides. L'idée de la dureté, en d'autres termes, nous apparaît comme une idée relative, et l'on peut même dire subjective. Si l'eau est liquide pour nous, c'est que nous constatons qu'elle se moule sous son poids dans les vases qui la contiennent; mais, si nous imaginons que l'on introduise du sel marin, par exemple, dans un vase de profondeur suffisante, les couches inférieures de sel finiront aussi par couler et se mouler sous l'influence de la pesanteur. Il y a plus : l'eau, qui ne nous présente presque pas de dureté, doit certes paraître un corps d'une certaine dureté à l'araignée d'eau, et, si notre poids était tel que nos pieds exerçassent une pression suffisante sur le sol, nous trouverions le pavé de nos rues trop mou pour nous porter.

Passons à un autre ordre d'idées.

L'expérience nous a montré que, si l'on comprime suffisamment du soufre prismatique ou du soufre plastique, on obtient du soufre octaédrique; de même le phosphore amorphe *paraît* se changer en phosphore métallique; enfin des corps amorphes changent leur état sous pression, et des mélanges de corps réagissent chimiquement si le volume spécifique du produit de la réaction est plus petit que la somme des volumes spécifiques des corps réagissants.

Dans tous ces cas, le corps soumis à la pression s'est changé en une variété plus dense; le soufre prismatique, qui a un poids spécifique exprimé par 1,96, s'est changé en soufre octaédrique, dont le poids spécifique est 2,05, et ainsi de suite. On peut tirer de là cette conclusion que

l'état que prend la matière est en relation avec le volume qu'elle est obligée d'occuper lorsque des forces extérieures agissent sur elle. Ainsi l'existence du soufre prismatique ne serait possible qu'à la condition que son volume spécifique ne fût pas diminué, les conditions de température restant les mêmes; s'il en est autrement, le soufre prend l'état allotropique correspondant à ce volume spécifique.

On le voit, cette conclusion n'est que la généralisation d'un fait bien connu dont il a été question dans le premier Chapitre de ce travail. Thomson a démontré que, si l'on comprime suffisamment, à la température du point de fusion, un corps qui est moins dense à l'état solide qu'à l'état liquide, on doit le faire passer de l'état solide à l'état liquide. En somme, les corps prennent, bien qu'on ne leur enlève ni qu'on ne leur communique de la chaleur, l'état d'agrégation qui convient au volume qu'ils doivent occuper.

Cette conclusion paraît même se vérifier quand, au lieu de diminuer le volume spécifique d'un corps, on l'augmente, car c'est en dilatant par la chaleur le soufre octaédrique, en le fondant, qu'on l'amène à se transformer dans la variété prismatique. En poursuivant les conséquences de cette conclusion, on est conduit à un résultat assez curieux, qui semble être la vérification *a posteriori* des expériences que je viens de faire connaître. Supposons qu'au lieu de dilater un corps par l'action de la chaleur on le dilate par un effort mécanique, c'est-à-dire qu'on le soumette à une traction. Dans ces conditions, le volume spécifique augmentera et le corps devra devenir liquide dans les tranches les plus dilatées : en un mot, *il se brisera*. La rupture des solides par traction ou par dilatation serait donc le contre-pied de leur liaison par la pression ou par la contraction. Pour les corps qui, comme l'eau et le bismuth, sont plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide, un effet

différent devrait se produire aux environs de leur point de fusion. Le bismuth, par exemple, dilaté de force près de son point de fusion, acquerrait un volume spécifique appartenant *au liquide dilaté;* il devra donc se briser plus facilement, sans extension préalable, et c'est bien là ce que montre l'expérience. Il en sera de même de la glace, et l'on peut se demander si la raison de la faible résistance de la glace à la traction ne se trouve pas dans le fait que je signale.

Enfin, les résultats précédents peuvent être de quelque utilité pour le minéralogiste et le géologue. En effet, le pouvoir qu'ont plusieurs corps de cristalliser lorsqu'ils sont suffisamment comprimés expliquerait la formation de certains minéraux. On ne peut pas douter, en effet, que la pression n'ait existé pendant la formation des cristaux de quartz : la preuve en est que l'on a trouvé dans des cristaux de cette espèce de l'anhydride carbonique liquide ([1]). Il est évident que celui-ci n'a pu être emprisonné qu'à la condition qu'il régnât, pendant la cristallisation du quartz, une pression considérable.

S'il était nécessaire de prouver davantage encore que la pression n'a pas été sans influence sur la forme et l'état de nos terrains, je citerais les observations microscopiques que M. Zirkel ([2]) a faites sur les phyllades, et qui ont montré que ces roches ne sont pas formées, comme on l'a cru, de débris de minéraux et de substances provenant seulement du limon arraché par l'action des eaux aux roches préexistantes, mais qu'elles renferment des mélanges cristallins et cristallisés qui sont souvent si abondants qu'ils forment la masse principale du phyllade. Ces cris-

---

([1]) H. Vogelsang und Geissler, *Ueber die Natur der Flüssigkeitseinschlüsse in gewissen Mineralien* (*Ann. von Poggendorff*, t. CXXXVII, p. 56).

([2]) *Ueber die mikroscopische Zusammensetzung von Thonschiefern und Dachschiefern* (*ibid.*, t. CXLIV, p. 319).

tallisations, qui se sont opérées au sein de ces roches, sont très probablement le résultat d'une compression.

Si l'on tient compte, d'autre part, que sous une pression suffisante non seulement les corps se soudent, mais qu'ils coulent comme des liquides, ainsi que M. Tresca l'a montré, il n'est pas sans fondement d'assimiler un terrain ancien, avec ses plis et ses fentes, à nos glaciers modernes. De même que ceux-ci proviennent de la liaison des flocons de neige tombés au sommet des montagnes élevées en blocs de glace qui s'écoulent, se brisent, se soudent continuellement sous l'action de la pression et remplissent des vallées immenses, les assises de nos terrains primaires résulteraient de la liaison des grains de sable ou du limon amené par les eaux; la pression les aurait également moulés et poussés en les brisant et les soudant de nouveau, de manière à leur donner la forme que nous leur voyons aujourd'hui; les failles et les fentes de toute nature de nos terrains anciens seraient à comparer aux crevasses des glaciers.

DESCRIPTION DES APPAREILS EMPLOYÉS.

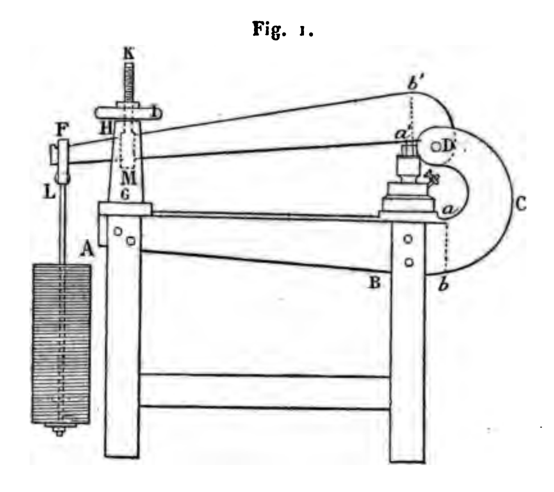
Dans les expériences préliminaires que j'avais faites, il y a deux années, je m'étais servi, pour produire de fortes pressions, d'une vis dont l'écrou était actionné par une clef de $1^{m},50$ de long. L'écrou enfonçait un piston dans un cylindre en acier avec une pression qu'on pouvait estimer à 20000^{atm}.

Cet appareil avait plusieurs défauts : il ne permettait pas d'agir dans le vide; on n'était qu'imparfaitement renseigné sur la grandeur de la pression supportée effectivement par les poudres à comprimer; enfin, les blocs de matière solide formés se trouvaient serrés dans le cylindre au point qu'il était très difficile, et parfois impossible, de les extraire en entier.

Comme je l'ai dit plus haut déjà, je me suis servi de deux appareils différents. Le premier avait spécialement pour objet de comprimer dans le vide et le second de comprimer dans l'air et à chaud : je pouvais ainsi connaître l'influence de la présence de l'air sur la liaison des poudres. J'ai constaté que l'effet de la présence de l'air n'est guère sensible.

Dans le premier appareil, la pression était donnée au moyen de poids agissant à l'extrémité d'un levier puissant. La *fig.* 1 représente cet appareil dans son ensemble.

Fig. 1.



Comme on le voit, il se compose d'un bâti solide en fonte ABC, construit de manière à résister sans danger de rupture, dans la partie où la pression se donne directement, à un effort de 30000^{atm}.

La section de cette pièce a la forme d'un T, et ses dimensions sont les suivantes :

Hauteur dans la partie dangereuse *ab*. ...	0^{m},240
» à l'extrémité A................	0,180
Épaisseur en tous lieux.................	0,030
Longueur A*a*.........................	1,300

Cette pièce est portée par quatre pieds en chêne reliés par des traverses de même bois. Sa table supérieure se trouve à $1^m,030$ du sol.

A partir de la section *ab* cette pièce se courbe, comme l'indique la figure, pour se terminer par une fourche à joues larges, dans laquelle est fixée l'une des extrémités du levier.

Celui-ci est en fer forgé et mesure, depuis son point d'appui D jusqu'au point d'application de la puissance F, $1^m,50$; son épaisseur est de $0^m,020$, et sa largeur dans la section dangereuse $a'b'$, $0^m,200$; à partir de là elle va en diminuant jusqu'à l'extrémité F, où elle n'a plus que $0^m,050$.

La partie libre F du levier passe par une rainure verticale pratiquée dans une colonne en fonte GH qui lui sert de guide et empêche tout déplacement latéral; en outre, le levier est saisi par-dessous, en M, par un étrier qu'on peut abaisser ou élever au moyen de la vis K et de son écrou volant I. Cette dernière disposition a pour objet de supporter le levier de manière à permettre de l'abaisser aussi lentement qu'on le désire.

Enfin, les poids dont on charge le levier consistent en plaques de fonte qui se placent sur un plateau terminant la tringle L.

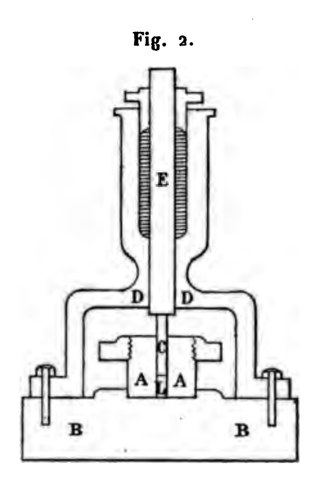
Je passe maintenant à la description de la partie de l'appareil dans laquelle la compression se fait.

Elle se compose d'une matrice en acier fondu AA (*fig.* 2, réduction au sixième). C'est un cylindre de $0^m,038$ de diamètre et $0^m,050$ de haut coupé en deux suivant un plan passant par son axe et percé d'outre en outre d'un trou cylindrique C, dont l'axe se confond exactement avec celui du cylindre. Ainsi composée de deux parties, cette matrice permet d'extraire facilement les blocs solides qui s'y sont formés par la pression.

Les deux partiesdu cylindre entrent exactement dans un logement pratiqué dans une pièce solide en fonte BB, de $0^m,220$ de diamètre et $0^m,05$ d'épaisseur, qui se trouve placée en M (*fig.* 1).

En outre, pour empêcher les deux moitiés de la matrice de s'ouvrir par le haut, l'extérieur du cylindre A est fileté

Fig. 2.



coniquement et un écrou puissant de $0^m,090$ de diamètre permet de serrer ces moitiés l'une contre l'autre d'une façon inébranlable.

Dans le trou C s'engage un petit piston qui reçoit l'action du levier EF de la manière suivante. La pièce de fonte BB est couverte d'une cloche en bronze D, munie d'une boîte à bourrage par laquelle passe un piston en acier E, de $0^m,020$ de diamètre, sur lequel vient s'appuyer le levier EF (*fig.* 1). Ce piston transmet la pression au petit piston C, qui comprime à son tour la poudre qui se trouve en L. La cloche en bronze est pourvue de robinets à ajutages qui permettent de la réunir à une machine pneumatique.

Cela posé, voyons quelle pression nous pouvons exercer avec cet appareil.

La distance entre le point d'appui du levier EF et la résistance étant de $0^m,120$ et le levier ayant $1^m,50$, toute action exercée en F devra être multipliée par 12,5 pour connaître son effet au point d'application du levier sur le piston.

Pour déterminer l'effort exercé par le poids du *levier lui-même* lorsqu'il ne se trouve chargé d'aucun autre poids, j'ai placé au point d'application M un dynamomètre et j'ai constaté, *en moyenne,* un effort de 130^{kg}. Je dis *en moyenne,* voici pourquoi : on peut se servir du dynamomètre de deux façons différentes, ou bien écraser le dynamomètre par l'abaissement du levier jusqu'à équilibre, ou bien élever lentement le dynamomètre jusqu'à entraînement du levier. Les résultats obtenus dans ces cas ont différé au maximum de 9^{kg}; le nombre 130^{kg} cité plus haut résulte de déterminations faites en suivant les deux méthodes.

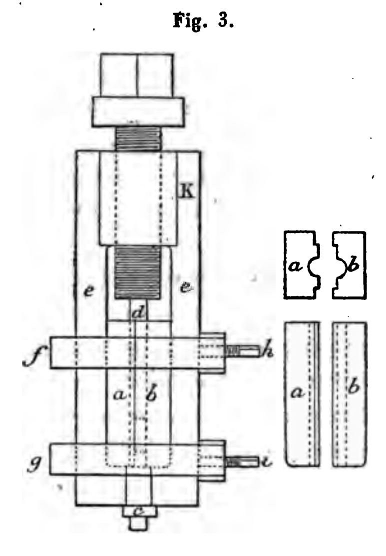
Comme le cylindre dans lequel s'effectue la pression a un diamètre de $0^m,008$, soit une surface de $0^m,05$ carré, on peut calculer que, à vide, l'appareil exerce déjà une pression de 260^{atm} sur un objet placé dans la matrice. La tige L pouvant être chargée de poids jusqu'à 1000^{kg}, vu les dimensions données aux parties de l'appareil, il est facile de voir que la pression qu'on pourra obtenir sera au minimum de 260^{atm} et au maximum de 25520^{atm}. Dans les expériences que j'ai faites jusqu'à ce jour, je n'ai cependant pas dépassé 10000^{atm}, parce que, sous cette pression déjà, le piston en acier C subit un écrasement permanent qui nécessite son remplacement après chaque opération.

Il est facile de se convaincre qu'avec cet appareil on ne peut que difficilement agir à des températures élevées. La nécessité d'avoir recours à un levier pour connaître la

pression exercée et d'opérer dans le vide obligent à mettre en contact des pièces métalliques très fortes qui rendent impossible d'élever exclusivement la température de la matrice. Ces motifs m'ont déterminé à renoncer à opérer dans le vide les compressions à température élevée, et j'ai fait construire à cet effet l'appareil suivant, qui ressemble beaucoup à celui que j'ai employé dans mes recherches préliminaires, mais dont une partie des défauts est éliminée.

Ici aussi la matrice est de deux pièces. Elle se compose (*fig.* 3) de deux blocs d'acier fondu *a* et *b*, s'emboîtant l'un

Fig. 3.



dans l'autre, grâce à une rainure large pratiquée dans *b* et à une languette ménagée dans *a*. Un trou cylindrique de $0^m,008$ de diamètre est foré dans l'axe de ces deux blocs réunis. C'est dans ce trou que l'on place les poudres à comprimer. Elles sont soutenues par-dessous par un piston fixe *c* et elles reçoivent par-dessus la pression par un piston *d*.

Cette matrice s'engage dans une rainure creusée dans une pièce d'acier fondu très solide *e*, dans la partie supérieure de laquelle on a taillé un écrou K. La partie inférieure reçoit, à pas de vis, le piston *c* dont il vient d'être question.

Deux étriers *f* et *g* servent à serrer les joues de la pièce *e* contre la matrice et à empêcher ainsi toute ouverture de ses parties. A cet effet, la pièce *e* forme légèrement *coin* à l'extérieur, et les étriers, enfoncés de force, agissent comme des frettes; de plus, ils sont encore serrés sur place par les vis *h* et *i*.

Dans l'écrou *k* s'engage une vis à tête carrée qui est manœuvrée par une clef de $1^m,50$ de long. Le pas de la vis est de $0^m,003$, comme il l'était dans mon appareil primitif; je puis donc évaluer la pression maxima réelle que l'on peut exercer à $20\,000^{atm}$.

Pour agir à chaud au moyen de cet appareil, voici comment on opère.

La matrice ayant été remplie à froid de la poudre à comprimer et l'appareil étant fretté, on le pince entre des doubles de bois dans un étau. On le chauffe ensuite au moyen d'une lampe à alcool et, quand un morceau d'étain qu'on a placé sur la matrice fond, on donne la pression: on est certain alors d'avoir agi à la température de fusion de l'étain, c'est-à-dire à 228°. Il est inutile d'ajouter que, si l'on veut opérer à d'autres températures, on remplacera l'étain par des substances convenablement choisies, telles que le bismuth qui fond à 267°, le plomb qui fond à 325°, le zinc qui fond à 412°, etc.

RECHERCHES SUR LE ROLE OXYDANT DE L'ACIDE CHLOROCHROMIQUE;

PAR M. ÉTARD.

HISTORIQUE.

L'acide chlorochromique a été découvert par Berzélius. Laissant de côté les importantes recherches de Chimie minérale qui ont été faites sur ce corps par divers savants illustres, je n'ai, au point de vue de la Chimie organique qui m'occupe ici, que trois travaux à citer. En première ligne se place la découverte des chlorochromates, due à M. Peligot; viennent ensuite les recherches de Philippe Walter, qui, en 1837, après une étude détaillée de l'acide chlorochromique, le regarda hypothétiquement comme de l'acide chromique ($CrO^2 + O$), dans lequel O serait remplacé par Cl^2. Il fit un rapprochement entre lui et l'oxychlorure de carbone, qui dériverait de l'acide carbonique ($CO + O$) par substitution chlorée, et finalement il adopta la formule $2CrO^3, CrCl^6$ de Rose, formule qui n'est que le multiple par 3 de CrO^2Cl^2 et représente un bichromate de perchlorure de chrome. Le nom de *chlorochromic acid* est anglais et a été donné par Thompson.

Après avoir constaté que cet acide réagissait avec une grande énergie sur divers corps minéraux, Walter, voulant essayer son action sur les substances organiques, eut le malheur de choisir, pour commencer, l'alcool, et d'opérer sur des quantités assez fortes pour que le mélange, qui prend feu spontanément, le blessât grièvement. « Cette expérience a failli me coûter la vue et m'a horriblement

brûlé, » dit-il dans son Mémoire (PH. WALTER, *Annales de Phys. et de Chim.*, t. LXVI, p. 387).

Un insuccès de cette gravité fit abandonner l'étude de l'acide chlorochromique jusqu'en 1870, époque à laquelle Carstanjen étudia son action sur quelques hydrocarbures. Opérant avec plus de prudence que son prédécesseur, il faisait ses réactions dans des solutions acétiques; mais, l'acide acétique glacial, employé comme dissolvant, réagissant lui-même sur l'acide chlorochromique avec dégagement de chlore, cet auteur interpréta la réaction d'une façon erronée, n'obtint avec le toluène que de l'acide benzoïque et abandonna bientôt ses recherches (E. CARSTANJEN, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 450).

INTRODUCTION.

Dans ces recherches, au début, je suis parti d'une idée préconçue, qui était basée sur l'activité chimique presque également grande du chlore et de l'oxygène renfermés dans le chlorure de chromyle; je pensai dès lors que cet agent devait agir à la fois comme oxydant et comme chlorurant pour donner des corps oxychlorés. La dernière partie de cette hypothèse n'a pas été vérifiée par les faits; mais, prévenu par elle, j'ai cherché à connaître le rôle des deux éléments actifs dans les réactions que j'observais, et j'ai pu trouver, ainsi qu'il arrive souvent dans ce cas, des transformations qui, indiquées par l'expérience, sont moins simples et plus intéressantes que celles prévues par l'hypothèse plus ou moins gratuite, qui a cependant le mérite de servir de guide.

Quant à l'appréciation de l'activité des éléments électronégatifs du chlorure de chromyle, il était facile de la tirer de l'action de l'eau sur ce corps, action représentée par l'équation suivante,

$$CrO^2Cl^2 + H^2O = CrO^3 + 2HCl,$$

qui montre que le chlore peut ici attaquer l'eau pour s'emparer de son hydrogène, tandis que l'oxygène devient un agent d'oxydation actif des corps organiques sous la forme d'acide chromique.

Partant de là, il s'agissait de faire une série d'expériences, non sur des corps pris au hasard, mais sur un certain nombre de corps bien choisis, représentant les diverses fonctions de la Chimie organique et particulièrement celle des hydrocarbures, qui est en quelque sorte le substratum de toutes les autres.

Cette série d'expériences a été faite à l'École Polytechnique, dans le laboratoire de mon maître bien cher, M. Cahours, et, comme il serait trop long de le remercier à chaque passage de ce travail où l'influence de ses conseils bienveillants s'est fait sentir, qu'il me permette de lui exprimer ici toute ma gratitude.

Comme toute recherche scientifique, si modeste que soit celle-ci, elle se compose de deux parties, l'expérience et la théorie. Dans chaque Chapitre je décrirai donc d'abord les faits seuls, afin que chacun puisse les commenter selon ses idées; puis, réclamant pour moi une partie de cette liberté, j'en ferai la théorie comme je la conçois, sans la garantir exempte d'hypothèses ni d'erreurs, mais la croyant bonne à relier les faits et à servir au besoin de base de critique.

CHAPITRE I.

ACIDE CHLOROCHROMIQUE.

Il serait oiseux de revenir sur la préparation classique de l'acide chlorochromique, si celle-ci, toujours quelque peu pénible, n'était susceptible de modifications de détail qui jouent un rôle prépondérant dans les rendements.

On est dans l'usage de distiller un mélange de 4^{mol} de sel marin et de 1^{mol} de bichromate de potassium avec

le double de son poids d'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions, les rendements sont très faibles.

Le maximum de rendement est obtenu quand on se place dans les conditions indiquées par l'équation suivante :

$$Cr^2O^7K^2 + 4NaCl + 3SO^3 = SO^4K^2 + 2SO^4Na^2 + 2CrO^2Cl^2.$$

Il n'y a pas alors de formation d'eau qui puisse troubler la réaction, malgré l'excès d'acide sulfurique employé pour l'absorber.

Afin de remplir pratiquement cette condition, il faut employer l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, ainsi que le faisait Berzélius, et, dans ce cas, en prendre une quantité telle qu'elle renferme la dose d'acide anhydre exigée par la théorie. Si l'on admet avec les auteurs que cet acide renferme $SO^3 + SO^4H^2$, on voit que 3^{mol} suffiront et que, l'acide sulfurique monohydraté restant n'ayant aucune raison d'intervenir, il ne pourra se former d'eau nuisible.

On n'a donc qu'à mettre en œuvre les quantités indiquées par la nouvelle équation qui suit,

$$\begin{aligned} &Cr^2O^7K^2 + 4NaCl + 3S^2O^7H^2 \\ &\quad = 2CrO^2Cl^2 + SO^4K^2 + 2SO^4Na^2 + 3SO^4H^2, \end{aligned}$$

et, en faisant le traitement dans un ballon de 4^{lit} à 5^{lit} sur 2^{kg} de produit à la fois, on arrive en quelques opérations à obtenir plusieurs litres d'acide. Pendant la distillation du chlorure de chromyle, il ne cesse de se dégager du chlore; aussi faut-il surveiller la réaction, afin de l'interrompre dès que, vers la fin, le contenu du ballon commence à mousser.

Par le moyen que je viens d'indiquer, on recueille couramment 750^{gr} d'acide chlorochromique par kilogramme de bichromate de potassium employé, ou 70 pour 100 du rendement théorique.

Quoi que j'aie pu faire, je n'ai pu dépasser ces chiffres, en raison de la perte de chlore gazeux et de chrome qui passe dans les résidus, en vertu d'une réaction secondaire qui se représente comme suit :

$$6CrO^2Cl^2 + 3S^2O^7H^2 = 2[Cr^2(SO^4)^3] + 2CrO^3 + 12Cl + 3H^2O.$$

De fait, outre le dégagement de chlore, on trouve dans le ballon, après la distillation, un magma vert jaune dans lequel on constate facilement le sulfate de chrome et l'acide chromique.

Je me suis assuré, en outre, par une réaction spéciale, que, conformément à mon équation, l'acide chlorochromique distillé sur l'acide sulfurique fumant se transforme rapidement en chlore, acide chromique et sulfate chromique. Le mélange, chauffé, donne lieu à un courant continu et abondant de chlore.

La préparation de l'acide chlorochromique, ayant lieu dans les meilleures conditions théoriques, est donc encore limitée dans ses rendements par une réaction inverse, dont on ne peut éviter les conséquences qu'en conduisant l'opération aussi rapidement que possible. C'est une question de vitesse de réaction.

Propriétés.

Sans rappeler, même sommairement, les propriétés connues de l'acide chlorochromique, je dois en mentionner une qui a beaucoup d'importance au point de vue qui m'occupe : je veux parler de la décomposition spontanée de cet acide.

L'acide chlorochromique récemment préparé est limpide, mais il ne tarde pas à se décomposer, même en vase scellé. Le résultat de cette décomposition spontanée, qui n'est sans doute pas sans jouer un rôle dans la tension de vapeur exagérée qu'on attribue à ce corps, est du bioxyde

de chrome et du chlore :

$$CrO^2Cl^2 = CrO^2 + Cl^2.$$

Sur du chlorure de chromyle de préparation relativement récente, j'ai vérifié cette production de chlore en distillant et en recueillant directement le gaz, préalablement lavé sur l'eau, qui dissout les vapeurs chlorochromiques entraînées.

Dans le cas d'un matras scellé conservé depuis plus de quatre ans, j'ai constaté le chlore par ce moyen, et j'ai pu recueillir un abondant dépôt solide, brun, de bioxyde de chrome soluble dans l'eau en brun à la faveur des acides, et présentant tous les caractères des mélanges de sesquisulfate de chrome et d'acide chromique.

Le chlore libre est tenu en dissolution dans l'acide chlorochromique et joue, comme on le verra bientôt, un rôle distinct dans les réactions organiques.

Après ces quelques additions à l'histoire du chlorure de chromyle, il me reste à dire, après en avoir consommé 5^{kg}, que son maniement n'est ni plus pénible ni plus dangereux que celui du brome. Son action irritante a pour effet spécial de provoquer le hoquet. On peut le plus souvent se débarrasser de ce dernier par un moyen connu, et qui consiste à presser assez fortement avec le doigt sur les deux articulations temporo-maxillaires.

CHAPITRE II.

ACTION DU CHLORURE DE CHROMYLE SUR LE TOLUÈNE, LE CHLORURE DE BENZYLE ET LE PARABROMOTOLUÈNE. SYNTHÈSE DE L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

I. — TOLUÈNE.

On a vu, dans le court aperçu historique où j'ai rappelé les travaux, d'ailleurs peu nombreux, qui ont été faits sur le

chlorure de chromyle, que Carstanjen avait déjà tenté l'oxydation du toluène par ce réactif et obtenu de l'acide benzoïque. Préoccupé de l'idée de trouver une combinaison organique chlorée, je commençai mon étude par un nouvel examen de cette question.

Quand on fait tomber goutte à goutte du chlorure de chromyle dans du toluène refroidi, on entend une série de crépitations qui indiquent une action trop violente allant jusqu'à la déflagration; il se forme un précipité brun qui, par la suite des traitements, donne une huile renfermant de l'aldéhyde benzoïque en même temps qu'une série de produits condensés bouillant à des températures élevées. Cette expérience montre qu'on doit avoir recours à un dissolvant. L'acide acétique glacial avait été choisi comme tel par Carstanjen; mais cet acide, subissant lui-même l'action de la chlorhydrine chromique, ainsi que je le montrerai en parlant de la fonction acide, entre dans la réaction et provoque la formation anomale d'acide benzoïque. Forcé d'employer un autre dissolvant, je me suis adressé successivement au chloroforme, que j'ai dû abandonner bientôt, uniquement à cause de son prix élevé, et au sulfure de carbone, auquel je me suis définitivement arrêté.

Bien que cela n'entrât pas dans mon sujet, j'ai dû examiner, en passant, l'action du chlorure de chromyle sur mes deux dissolvants. Sur le chloroforme cette action m'a paru indéfiniment nulle à froid; à chaud, en vase clos, il se forme de l'oxychlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de chrome. L'action du chlorure de chromyle sur le sulfure de carbone a déjà lieu à froid; au bout de quelques jours, on constate la formation d'un produit pulvérulent chromé. A chaud, dans les mêmes conditions que le chloroforme, on a encore de l'oxychlorure de carbone et probablement de l'oxysulfure de cet élément, des dérivés chromiques, des dérivés oxydés du soufre et du chlorure de soufre. On conçoit d'ailleurs

que ces combinaisons varient avec les proportions relatives des corps mis en expérience.

Ces expériences sommaires, faites en vue de connaître l'action des dissolvants sur mon réactif et sur lesquelles je n'aurai plus à revenir, montrent qu'à défaut de chloroforme on peut sans aucun inconvénient se servir du sulfure de carbone toutes les fois, ce qui est le cas le plus général, que le corps mis en expérience est plus attaquable que lui, et que la température ne doit pas dépasser une soixantaine de degrés, condition dans laquelle est compris le point d'ébullition du sulfure de carbone.

Revenant au toluène, après cette digression nécessaire, je dirai que les meilleures conditions indiquées par l'expérience sont les suivantes.

On fait séparément, et sur quelques kilogrammes, des solutions sulfocarboniques de toluène et d'acide chlorochromique à 10 pour 100; puis on verse par *portions* la solution chromique dans la solution toluique, afin que la chaleur dégagée dans la réaction n'arrive pas à faire bouillir le sulfure de carbone qu'on refroidit au besoin. Il convient d'ajouter de la solution chromique tant que celle-ci se décolore, à moins, ce qui est préférable, qu'on n'ait employé des quantités calculées de façon à avoir pour 1^{mol} d'hydrocarbure 2^{mol} de chlorure de chromyle.

En opérant dans ces conditions, on voit bientôt se déposer au sein du sulfure de carbone un précipité sablonneux, cristallin, dense, d'une couleur chocolat foncé.

Ce précipité est filtré à la trompe sur du coton de verre et lavé au sulfure de carbone bien sec; on obtient ainsi, outre les liquides de filtration, un gâteau brun qu'on introduit rapidement dans des ballons dont on étire le col à la lampe et dont on chasse le sulfure de carbone en les soumettant à l'action simultanée de la trompe et du bain-marie pendant une heure environ.

Étude de la solution sulfocarbonique.

Par la distillation du sulfure de carbone qui a servi dans ces traitements, on obtient une huile dont les rendements sont assez faibles. Cette huile bout à 178° et présente tous les caractères du *chlorure de benzyle.*

En présence de l'ammoniaque il donne le précipité blanc caractéristique de chlorhydrate de tribenzylamine :

Matière	0,437 gr
Chlorure d'argent	0,489
Chlore pour 100	27,460

Or la théorie exige 28,06 pour le chlorure de benzyle.

Comme je dois revenir sur le chlorure de benzyle, je ne donnerai pas dès à présent la raison de sa présence dans cette réaction. En plus de ce produit, les liquides sulfocarboniques ne contiennent absolument rien, à moins qu'on n'ait employé le chlorure de chromyle en excès, dans lequel cas il passe dans les liquides filtrés.

Étude du précipité solide. — Le précipité, obtenu ainsi qu'il a été dit plus haut, à l'état sec est d'un brun chocolat clair; il a perdu l'aspect cristallin qu'il avait lors de son dépôt; très avide d'eau, il doit être manié avec rapidité. Il est soluble dans l'acide acétique glacial et dans l'éther en brun. Ce dernier réactif et l'alcool absolu qui le dissout également donnent du chlorure d'éthyle; en même temps il y a une oxydation des dissolvants et formation d'aldéhyde et de sels chromiques. Malgré son altérabilité en présence de l'air humide, le précipité organochromique peut être pesé très exactement sans difficulté, ce qui a permis d'en faire des analyses et des calcinations :

I.	Matière	0,662 gr
	Acide carbonique	0,505
	Eau	0,127

		gr
II.	Matière	0,712
	Acide carbonique	0,541
	Eau	0,149
III.	Matière	0,362
	Chlorure d'argent	0,517
	Chlore	0,127
IV.	Matière	0,401
	Sesquioxyde de chrome	0,150

	Trouvé.				Calculé pour $C^6H^5\text{-}CH^3$ $+2CrO^2Cl^2$.
	I.	II.	III.	IV.	
C	20,80	20,72	»	»	20,89
H	2,09	2,32	»	»	1,99
Cl	»	»	35,08	»	35,32
Cr	»	»	»	25,43	25,87

Les analyses établissent donc que ce corps renferme $C^6H^5\text{-}CH^3, 2CrO^2Cl^2$, le chlorure de benzyle résultant d'une réaction parallèle due à une impureté du réactif (*voir* chlorure de benzyle). Cette combinaison est le produit unique de la réaction. Assez insignifiant par lui-même, le corps que je viens de formuler est une première étape dans l'oxydation du toluène; passant à l'état d'aldéhyde, c'est un corps intermédiaire qui peut nous éclairer sur le mécanisme de cette oxydation. Je vais, dès à présent, étudier ses propriétés.

Action de l'eau. — Le dérivé organochromique $C^6H^5\text{-}CH^3, 2CrO^2Cl^2$ absorbe lentement l'humidité de l'air et répand alors une odeur d'aldéhyde benzoïque. Quand on le met en présence d'une quantité d'eau convenable, il se décompose instantanément avec un fort dégagement de chaleur; il se forme des produits chromiques vert jaune, renfermant de l'acide chromique libre, et il se dépose de

grosses gouttes huileuses qui bientôt se rassemblent au fond du vase. Pour extraire complètement cette huile, il faut agiter le liquide où elle prend naissance avec de l'éther et distiller celui-ci, ou mieux encore la distiller dans la vapeur d'eau qui l'entraîne facilement. Avant d'entreprendre cette distillation, il faut avoir soin de réduire, par un courant d'acide sulfureux ou tel autre réducteur convenable, l'acide chromique qui se trouve dans la solution, et qui oxyderait plus ou moins profondément le corps primitif qu'il s'agit d'étudier.

De quelque façon qu'on ait séparé le produit, on constate qu'il se combine avec le bisulfite de sodium, et l'on profite de cette circonstance pour le faire passer à l'état de dérivé cristallisé qu'on décompose ensuite par le carbonate sodique et qu'on distille dans la vapeur d'eau. Le résultat de ces traitements, dont les rendements sont d'ailleurs élevés, presque théoriques, est une huile incolore, réfrangible, bouillant à 180° et présentant tous les caractères organoleptiques de l'aldéhyde benzoïque.

Pour un corps semblable, les réactions priment certainement les analyses; aussi n'en ai-je point fait de combustion. Je me suis contenté d'un dosage de sodium à l'état de sulfate dans le dérivé bisulfitique que je viens de mentionner et j'ai pris le point de fusion de l'acide benzoïque qui est résulté de l'oxydation de mon aldéhyde à l'air, point que j'ai trouvé égal à 121°.

Action de l'oxyde d'éthyle. — La similitude des formules de l'eau H^2O et de l'éther $(C^2H^5)^2O$ qui appartiennent au même type chimique, m'a conduit à comparer l'action de ce dernier à celle de l'eau que je connaissais déjà, dans l'espoir de trouver dans cette comparaison un enseignement utile pour établir la théorie de ces combinaisons.

Quand on arrose avec de l'éther bien sec à la température

ordinaire le corps $C^6H^5CH^3, 2CrO^2Cl^2$, il se manifeste une vive ébullition et en même temps du *chlorure d'éthyle* prend naissance. Comme avec l'eau, la réaction est instantanée. Après avoir recueilli le chlorure d'éthyle gazeux, j'ai examiné le résidu de la réaction. Le produit fondamental était, comme dans le cas de l'eau, de l'aldéhyde benzoïque; mais en même temps on constate la présence d'aldéhyde acétique dissoute; celle-ci provient, avec l'aide de la chaleur dégagée, de l'action de l'éther sur l'acide chromique qui normalement prend naissance dans la réaction.

Ainsi, vis-à-vis de l'éther et de l'eau, le corps organochromique se comporte de même au point de vue fonctionnel.

Action de la chaleur. — Le composé

$$C^6H^5CH^3, 2CrO^2Cl^2,$$

chauffé au bain d'huile à 240°-250° dans un matras muni d'un tube de dégagement, perd du gaz acide chlorhydrique; en même temps la matière s'agglomère et devient plus foncée. On doit continuer la chauffe tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. En soumettant le résidu de cette opération à l'analyse, on trouve qu'il présente une composition parfaitement définie et en rapport avec celle du dérivé primitif. 2^{mol} d'acide chlorhydrique ont été mises en liberté :

I.	Matière	$0^{gr},545$
	Acide carbonique	0,505
	Eau	0,095
II.	Matière	0,553
	Chlorure d'argent	0,486
	Chlore	0,120
III.	Matière	0,855
	Oxyde chromique	0,894
	Chrome	0,269

	Trouvé.			Calculé pour $C^7H^6, 2CrO^2Cl$.
	I.	II.	III.	
C	25,27	»	»	25,53
H	1,93	»	»	1,82
Cl	»	21,70	»	21,58
Cr	»	»	31,46	31,61

L'analyse assigne à cette nouvelle combinaison la formule $C^7H^6, 2CrO^2Cl$. Ce corps est moins altérable que le précédent à l'air humide et les pesées peuvent s'effectuer avec toute la rigueur désirable. Traité par l'eau, il se décompose immédiatement et avec dégagement de chaleur, en donnant naissance, comme son générateur, à de l'aldéhyde benzoïque et à un mélange de sesquichlorure de chrome et d'acide chromique, décomposition sur laquelle j'aurai bientôt à revenir. L'action de l'éther donne encore naissance à du chlorure d'éthyle.

En poussant plus loin l'action de la chaleur sur les dérivés organochromiques dont je viens d'établir la formule et les réactions les plus importantes, il se dégage encore de l'acide chlorhydrique, mais en quantités variables; le produit ne se dédouble pas, il se décompose. Finalement, on obtient des corps organiques chlorés visqueux, sans point d'ébullition fixe, de l'oxyde de chrome pulvérulent et du charbon qui constituent une sorte de pyrophore.

Théorie de la réaction.

Le toluène $C^6H^5-CH^3$ se trouve en présence de l'acide chlorochromique dans un milieu anhydre; cet acide, par l'accumulation d'éléments électro-négatifs dans sa molécule, étant éminemment actif et capable de s'emparer de l'hydrogène pour le faire entrer, au choix, ou dans une combinaison chlorée, comme dans le cas de l'eau, avec laquelle il donne de l'acide chlorhydrique, ou dans une combinaison

oxygénée, ainsi qu'il peut le faire en tant qu'acide chromique oxydant, attaque facilement l'hydrocarbure.

L'expérience montre que le résultat de cette réaction se représente par la formule $C^7H^8, 2CrO^2Cl^2$. Cette formule brute ne pouvant donner aucune idée du mécanisme de la réaction ni de la constitution de ce corps, je m'efforcerai de l'interpréter aussi clairement que possible, comme je la comprends, sans avoir recours à aucune hypothèse nouvelle, mais en m'appuyant sur celles qui existent déjà dans la Science, et qui ont permis, sous forme de notation, d'élucider un nombre considérable de faits, et sur la théorie de la combinaison par voie de double échange, dont la Chimie présente de nombreux exemples.

Je mets donc en présence, et avec les formules schématiques connues de ces corps, le toluène et l'acide chlorochromique :

$$C^6H^5-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H \quad \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \!\!> Cr <\!\! \begin{matrix} Cl \\ \\ Cl \end{matrix}$$

On sait que l'oxygène renfermé dans cette chlorhydrine chromique est bien plus actif que celui que contient son analogue, le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2; il agira donc de façon à s'emparer de l'hydrogène avec lequel il est en contact, et une double décomposition se produira entre 2^{mol} de chlorure de chromyle et 1^{mol} de toluène :

$$(1) \qquad C^6H^5-CH <\!\! \begin{matrix} O \\ \\ \\ O \end{matrix} \quad \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix} \!\!> Cr <\!\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} O \\ HO \end{matrix} \!\!> Cr <\!\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

C'est la représentation fonctionnelle de la combinaison organochromique que j'ai décrite plus haut. Ici 2^{at} d'hydrogène, sur 3^{at} que renferme le groupe méthyle où

se porte en réalité l'attaque, ainsi que le démontre la formation ultérieure d'une aldéhyde, sont remplacés par deux radicaux acides appartenant à la Chimie minérale. Ce cas semble indiquer que ce n'est pas seulement vis-à-vis des halogènes que le troisième atome d'hydrogène d'un méthyle possède une stabilité particulière, comme cela a lieu dans le chloroforme par exemple.

Dans cette combinaison, les groupes chlorochromiques subsistent, le chlore conserve son affinité presque intacte, dans la molécule même des réactions peuvent se faire avec l'aide de la chaleur, et il y a alors un dégagement d'acide chlorhydrique. Le résultat de cette nouvelle transformation se formule $C^7H^6, 2CrO^2Cl$ ou bien

$$(2) \qquad C^6H^5-CH \left\langle \begin{array}{l} O - \overset{\overset{O}{\|}}{Cr} \\ O - \underset{\underset{O}{\|}}{Cr} \end{array} \right\rangle Cl_2$$

Soit sous cette forme ou bien sous celle donnée plus haut (1), l'activité du chlore peut se manifester en attaquant l'eau pour fournir d'autres produits. J'examinerai cette action dans les deux cas.

Le chlore du composé (1), étant en rapport avec de l'oxygène, agira, c'est bien là sa fonction, comme chlorure d'acide pour attaquer l'eau; il se formera avec l'hydrogène de celle-ci et celui déjà contenu dans la molécule de l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène de l'eau se fixant sur l'hydrocarbure à la place des 2^{at} d'hydrogène partis donnera naissance à une aldéhyde; dans ces conditions, le chrome reste sous la forme de bioxyde CrO^2 ou, ce qui revient au même, sauf la question de préexistence de cet oxyde que je n'ai pas à traiter ici, sous celle d'un mélange d'oxyde de chrome et d'acide chromique dissous dans de l'acide chlorhydrique.

On a en effet

$$3CrO^2 = Cr^2O^3 + CrO^3.$$

Toute cette interprétation est calquée sur les faits observés.

Dans le cas du composé (2), la réaction est la même, tant pour la théorie que pour l'expérience ; seulement, 2 des molécules d'acide chlorhydrique à éliminer ont été chassées par anticipation au moyen d'une opération spéciale. Il ne me reste plus qu'à représenter ces faits par les deux équations suivantes :

$$(3)\quad 3\left\{C^6H^5-CH\begin{array}{l}\diagup O\diagdown\!\!\!\begin{array}{l}HO\diagdown\\ \end{array}\!\!> CrCl^2\\ \diagdown O\diagdown\!\!\!\begin{array}{l}HO\diagup\\ \end{array}\!\!> CrCl^2\end{array}\right\} \begin{array}{l}+3H^2O = 12HCl + 2Cr^2O^3\\ +2CrO^3 + 3C^6H^5-COH\end{array}$$

dans le premier cas, et

$$(4)\quad 3\left\{C^6H^5-CH\begin{array}{l}\diagup O\diagdown\!\!\!\begin{array}{l}O\,\|\\ \end{array}\!\!> Cr-Cl\\ \diagdown O\diagdown\!\!\!\begin{array}{l}O\,\|\\ \end{array}\!\!> Cr-Cl\end{array}\right\} \begin{array}{l}+3H^2O = 6HCl + 2Cr^2O^3\\ +3C^6H^5-COH\end{array}$$

dans le second, équations qu'on peut simplifier en admettant la formation de bioxyde de chrome en solution et ramener à cette forme pour le premier cas :

$$(5)\quad C^6H^5-CH\begin{array}{l}\diagup O\diagdown\!\!\!\begin{array}{l}HO\diagdown\\ \end{array}\!\!> CrCl^2\\ \diagdown O\diagdown\!\!\!\begin{array}{l}HO\diagup\\ \end{array}\!\!> CrCl^2\end{array} \begin{array}{l}+H^2O = 4HCl + 2CrO^2\\ +C^6H^5-COH.\end{array}$$

En possession de ces formules, je puis, par elles, représenter une autre réaction que j'ai signalée parmi mes expériences : il s'agit de l'action de l'éther sur le corps $C^6H^5-CH = 2[CrO(OH)Cl^2]$, que j'ai précisément exa-

miné pour vérifier ces équations, attendu qu'il a la même formule typique ou fonctionnelle que l'eau. En effet, sauf la production de chlorure d'éthyle, le phénomène est identique :

$$C^6H^5\text{-}CH\left<\begin{array}{l} O - CrCl^2(OH) \\ O - CrCl^2(OH) \end{array}\right. + (C^2H^5)^2O = 2HCl + 2C^2H^5Cl + 2CrO^2 + C^6H^5COH.$$

Je montrerai, en étudiant d'autres hydrocarbures, que cette même formule continue à s'appliquer.

S'il est vrai que les aldéhydes sont des produits d'oxydation par rapport aux hydrocarbures, il n'est pas moins vrai que ce sont des produits de réduction énergique par rapport aux acides, et qu'en Chimie les aldéhydes agissent comme des corps fortement réduits et réducteurs, ainsi que le montre leur action sur les sels des métaux des dernières sections. On a pu remarquer ce qu'a de paradoxal cette production abondante et souvent théorique d'aldéhyde par la décomposition d'une combinaison définie et aussi fortement chargée en oxygène actif que le corps $C^6H^5\text{-}CH = 2[CrO(OH)Cl^2]$, cette formation d'aldéhyde au sein de l'acide chromique.

Ces faits sont traduits par ma formule schématique; ils montrent que l'aldéhyde issue de cette décomposition n'est pas le fait d'une *oxydation* par de l'oxygène à un état quelconque, qui eût donné de suite l'acide benzoïque, qui se forme bientôt quand on ne traite pas rapidement le mélange des liquides, mais qu'elle résulte comme conséquence nécessaire de la satisfaction des affinités prépondérantes dans une molécule de constitution donnée. Cela montre qu'une oxydation est le résultat de la transformation de combinaisons transitoires.

Avant d'aller plus avant dans l'étude des combinaisons que je viens de décrire, il convient de les désigner par un nom systématique, ce qui est devenu possible après la

représentation formulée et qui me permettra de faire encore des rapprochements d'un autre ordre.

La formule

$$C^6H^5-CH\begin{cases}O-CrCl^2(OH)\\O-CrCl^2(OH)\end{cases}$$

montre l'existence d'un groupe *benzylène* et de deux groupes -O-CrCl^2(OH), non plus d'anhydride, mais d'un véritable acide chlorochromique rentrant dans le type du groupe *sulfonique*, bien qu'ici la liaison se fasse, selon ma formule, par l'intermédiaire de l'oxygène. Rapportant donc ma combinaison à la forme d'un acide benzylène disulfonique

$$C^6H^5-CH\begin{cases}SO^2OH\\SO^2OH\end{cases}$$

je propose de la désigner sous le nom d'*acide benzylène dichlorochromique*.

Pour le corps

$$C^6H^5-CH\begin{cases}O-CrOCl\\O-CrOCl,\end{cases}$$

je propose, pour les mêmes raisons d'analogie, le nom de *chlorure benzylène dichromeux*, calqué sur celui de chlorure benzylène disulfureux

$$C^6H^5-CH\begin{cases}SO^2Cl\\SO^2Cl.\end{cases}$$

Ces rapprochements entre les dérivés sulfonés aromatiques et les dérivés organochromiques restent dans les limites de l'analogie bien connue des acides sulfurique et chromique, du chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 et du chlorure de chromyle CrO^2Cl^2.

II. — Chlorure de benzyle.

Ayant nettement constaté la présence du chlorure de benzyle dans la préparation de l'aldéhyde benzoïque à

l'aide du toluène, je fus tout naturellement conduit à penser que l'attaque du carbure commençait par la formation d'un dérivé chloré, qui ultérieurement se transformait en produit oxydé, et que le chlorure de benzyle était en quelque sorte le témoin de ce mécanisme de réaction. Il n'y avait donc qu'à traiter du chlorure de benzyle pur par l'acide chlorochromique pour vérifier cette interprétation.

Le chlorure de benzyle en solution sulfocarbonique à 10 pour 100, c'est-à-dire dans les mêmes conditions que le toluène, ne s'attaque que très lentement; le précipité organochromique ne se forme qu'au bout de plusieurs jours, au lieu d'être instantané, comme cela a lieu avec l'hydrocarbure. Ce fait étant manifestement en contradiction avec la théorie ci-dessus, j'en pris note pour soumettre la question à un examen plus attentif.

En traitant le chlorure de benzyle en solution plus concentrée, à 50 pour 100 par exemple, par une solution chlorochromique au même titre, la réaction marche plus vite, surtout si l'on chauffe à 30°-40° pendant quelque temps. Comme dans toutes les préparations où l'on emploie de l'acide chlorochromique, on doit ajouter le réactif par portions de 10^{gr} à 15^{gr} par litre de liquide et attendre, avant d'en ajouter de nouveau, que la coloration rouge ait disparu; on n'accumule pas ainsi de fortes masses réagissantes, pouvant être très dangereuses à un moment donné, quand la réaction devient explosive, en raison même de la chaleur qu'elle dégage et qui augmente peu à peu.

Quand les solutions sulfocarboniques décolorées renferment un dépôt suffisant de combinaison organochromique, on filtre sur du coton, à la trompe, et on lave au sulfure de carbone sec; après quoi, opérant comme pour le toluène, on introduit le précipité sablonneux dans un ballon et on le sèche au bain-marie, en hâtant avec la trompe le départ du sulfure de carbone. On obtient ainsi

un précipité brun clair ressemblant au corps

$$C^6H^5CH^3, 2CrO^2Cl^2.$$

Ce nouveau précipité, soumis à l'analyse, m'a donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,533
	Acide carbonique	0,578
	Eau	0,121
II.	Matière	0,435
	Chlorure d'argent	0,659
	Chlore	0,163
III.	Matière	1,252
	Oxyde de chrome	0,333
	Chrome	0,227

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.	Calculé pour $C^6H^5CH^2Cl, CrO^2Cl^2$.
C	29,57	»	»	29,89
H	2,52	»	»	2,48
Cl	»	37,47	»	37,83
Cr	»	»	18,13	18,47

Ce corps diffère donc notablement du précédent. Sa formule, $C^6H^5-CH^2Cl, CrO^2Cl^2$, montre que l'atome de chlore qui se trouvait dans le groupe méthylique du toluène a tenu la place de CrO^2Cl^2 et qu'il a empêché la fixation de ce groupe. Le troisième atome d'hydrogène du méthyle n'a pas été substitué.

Dans ces conditions nouvelles, il est important d'examiner l'action de l'eau et de l'éther.

Le corps $C^6H^5-CH^2Cl, CrO^2Cl^2$ est lentement décomposable par l'air humide; en présence de l'eau, il se décompose immédiatement en donnant naissance à du chlorhydrate de chrome, de l'acide chromique et de l'*aldéhyde benzoïque,* qui se précipite au fond du vase. Cette aldé-

hyde a été caractérisée comme dans le cas précédent. Elle se produit en quantités sensiblement théoriques.

Action de la chaleur. — Le dérivé

$$C^6H^5-CH^2Cl, CrO^2Cl^2,$$

chauffé vers 170°-180°, perd HCl et se transforme par conséquent en C^6H^5CHCl, CrO^2Cl. Pour faire cette analyse, on pèse une certaine quantité du dérivé précédent dans un tube taré, qu'on étire ensuite et qu'on maintient au bain d'huile pendant une heure environ :

Matière....................	0gr,847
Perte HCl.................	0,108
Perte pour 100.............	12,75
Théorie....................	12,96

Si, par l'action de l'acide chlorochromique sur le toluène, il se formait d'abord du chlorure de benzyle servant de terme de passage, je n'aurais pas obtenu un corps $C^6H^5CH^3, 2CrO^2Cl^2$, mais bien le corps

$$C^6H^5CH^2Cl, CrO^2Cl^2$$

que je viens de décrire. Donc, bien que ces deux corps donnent, en vertu de leur constitution, un terme final identique, l'aldéhyde benzoïque, ils ne se forment pas simultanément dans la réaction du toluène, car les analyses eussent été fortement altérées, et, d'ailleurs, j'ai vu que la vitesse des réactions était tellement différente, qu'elle écarte à elle seule l'idée de réaction simultanée. Le chlorure de benzyle, dans la réaction du toluène, se forme directement en petite quantité, sans passer par un intermédiaire solide affectant les analyses; c'est pour cela qu'on le trouve tout entier dans les liquides sulfocarboniques. Il ne peut provenir que de l'attaque directe du carbure par le chlore dissous dans l'acide chlorochromique, et dont je constate la présence dans le premier Chapitre, qui concerne ce réactif.

Action du chlorure de chromyle sur le chlorure de benzyle à chaud.—Si au lieu d'opérer en solution sulfocarbonique, ce qui empêche dans tous les cas la température de dépasser 56°, on verse goutte à goutte le réactif chromique dans le chlorure de benzyle chaud, ou bien qu'avec le chlorure de benzyle froid on laisse la réaction s'échauffer graduellement et bientôt s'emporter, les résultats ne sont plus les mêmes; on obtient par l'action de l'eau un produit abondant, fortement fluorescent en bleu, et qu'il n'entre pas dans mon sujet de traiter. Ce liquide huileux ne commence à bouillir qu'au-dessus de 360°, en se décomposant; il est probablement formé de produits tollyléniques chlorés.

Ce que je tenais à constater ici, c'est que l'action de l'acide chlorochromique sur les dérivés organiques peut varier considérablement avec la température.

Théorie de la réaction.

Je n'ai qu'à reprendre dans ce cas les considérations qui m'ont conduit à formuler la combinaison du toluène, pour arriver à représenter de même les corps $C^6H^5-CH^2Cl$, CrO^2Cl^2 et C^6H^5-CHCl, CrO^2Cl par

$$C^6H^5-CH\begin{cases}Cl\\ O\end{cases}\!\!\!\begin{matrix}\\ \searrow\\ \nearrow\end{matrix} CrCl^2 \quad (HO)$$

et

$$C^6H^5-CH\begin{cases}Cl\\ O\end{cases}\!\!\!\begin{matrix}\\ \searrow\\ /\!\!/\end{matrix} CrCl, \quad (O)$$

que j'appellerai, d'après les conventions et les analogies déjà indiquées, le premier *acide chlorobenzylchlorochromique* et le second *chlorure chlorobenzylchromeux.*

Les relations qui représentent l'action de l'eau sur ces corps sont encore calquées comme type général sur les équations (3) et (4),

$$3\left[C^6H^5-CH\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O \diagdown \\ \quad\quad CrCl^2 \\ HO \diagup\end{matrix}\right]+3H^2O=9HCl+Cr^2O^3+CrO^3 + 3(C^6H^5-COH)$$

et

$$3\left[C^6H^5-CH\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O \diagdown \\ \quad\quad CrCl \\ O \diagup\!\!\diagup\end{matrix}\right]+3H^2O=6HCl+Cr^2O^3+CrO^3 + 3(C^6H^5-COH)$$

qui montrent la formation d'aldéhyde en rapport avec l'action de l'eau à molécules égales et dépendant d'une particularité de constitution.

Pour répondre d'avance à l'objection qu'on pourrait me faire d'après ces équations, qui supposent que 1[at] de chlore fixé sur le carbone peut être enlevé par l'eau, je citerai les éthers des alcools tertiaires et le dérivé bromé d'un hydrocarbure, le diphénylméthane, étudié par M. Friedel, et qui décompose l'eau à froid. Ici la réaction est d'autant plus vraisemblable, que le chlore est en rapport avec de l'oxygène.

III. — Parabromotoluène.

Lorsqu'on traite le toluène par le chlorure de chromyle, il se forme une combinaison, tenant par le méthyle : c'est le méthyle qui s'attaque. Si j'introduis du chlore dans ce méthyle, c'est encore lui qui s'attaque, malgré la perturbation apportée dans la fonction carbonée.

Mais, comme le toluène forme des dérivés de substitution ortho, méta et para dans le noyau phénylique, en plus des dérivés de substitution dans le méthyle, ce qui est le

cas du chlorure de benzyle que je viens d'étudier, il était indispensable d'étudier un de ces premiers dérivés.

En faisant à froid, selon les indications de Fittig, un mélange de brome et de toluène, il se forme de l'acide bromhydrique, qui se dégage lentement, et du bromotoluène sous trois modifications isomériques, le parabromotoluène solide pouvant être séparé par congélation.

Ne voulant pas faire une étude comparative des propriétés de ces trois dérivés, je me sers du mélange.

Dans un excès de bromotoluène chaud et sans addition de dissolvant, on ajoute, par portions de 5^{gr}, de l'acide chlorochromique pur, et l'on agite vivement. L'acide se décolore; il se dégage de fortes quantités d'acide chlorhydrique et il se forme un précipité brun qui finit par rendre le liquide pâteux. A ce moment on arrête l'opération, et, si l'on prélève un échantillon, qu'on le filtre et qu'on le lave à la trompe avec du sulfure de carbone, on constate qu'il répond à la formule

$$C^6H^4Br-CH = 2CrO^2Cl.$$

I.	Matière	$0^{gr},661$
	Acide carbonique	0,493
	Eau	0,078
II.	Matière	0,982
	Sesquioxyde de chrome	0,362
	Chrome	0,247

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^4Br-CH=2CrO^2Cl$.
C	20,33	»	20,58
H	1,31	»	1,22
Cr	»	25,15	25,49

Cette formule explique nettement le dégagement d'acide chlorhydrique pendant la réaction, qui a lieu à chaud. Il se forme le corps normal $C^6H^4BrCH^3 = 2CrO^2Cl^2$, qui, à

la température où l'on opère, n'est pas stable et perd du gaz chlorhydrique comme il l'eût fait si on l'eût chauffé isolément.

Le produit pâteux primitif est traité par l'eau, qui forme des sels chromiques, de l'acide chromique et sépare les bromotoluènes, entraînant en dissolution le produit qui s'est formé. Ces bromotoluènes, distillés, répandent une forte odeur d'essence d'amandes amères et laissent passer vers la fin une huile qui se concrète dans le récipient au bout d'un certain temps d'exposition à l'air; il en est de même des produits distillés premièrement, qui laissent peu à peu déposer des cristaux lamellaires. Sans chercher à isoler l'aldéhyde benzoïque bromée, qui se forme évidemment ici, j'ai hâté l'oxydation des produits par un courant d'air, et, après quelques cristallisations dans l'alcool, j'ai obtenu un corps fusible à 251°, point de fusion de l'acide parabromobenzoïque.

L'analyse m'a donné les nombres suivants :

	gr
Matière	0,268
Acide carbonique	0,408
Eau	0,066
Matière	0,402
Bromure d'argent	0,373
Brome	0,160

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4BrCO^2H$.
C	41,51	41,79
H	2,73	2,48
Br	39,80	39,80

Il y a ici deux remarques à faire : la première montre qu'avec un dérivé bromé dans le phényle c'est encore le méthyle du toluène qui est atteint et que le même méca-

nisme de réaction se réalise; la deuxième porte sur l'acide obtenu, qui appartient à la série para, bien que je fusse parti d'un mélange. On voit donc que l'acide chlorochromique a exercé une action élective et attaqué d'abord le corps qui présentait le moins de résistance vis-à-vis de lui.

L'acide parabromobenzoïque que j'ai obtenu fondait nettement dès l'abord à 251°, ce qui montre qu'il était exempt de dérivés ortho et méta, attendu que ces derniers fondent bien plus bas. Cette réaction pourra être mise à profit dans la séparation des bromotoluènes isomères, pour enlever les dernières portions de dérivé para, qui ne peuvent être extraites par refroidissement.

CHAPITRE III.

ACTION DU CHLORURE DE CHROMYLE SUR L'ÉTHYLBENZINE ET LES DIMÉTHYLBENZINES.

Dans les deux Chapitres précédents, j'ai obtenu comme terme final de mes réactions des corps organiques connus; mais ce qui m'a paru le plus important, c'était de savoir par quel mécanisme chimique, par quelles étapes, la matière première était arrivée là.

M'intéressant moins à un résultat final qui peut nous cacher toute une série de réactions successives, je me suis attaché à faire en quelque sorte une étude de transitions, et j'ai pu découvrir ainsi des corps qui, bien que jouant un rôle capital dans les réactions qui m'occupent, peuvent facilement passer inaperçus.

Je continuerai dans ce sens à appliquer la théorie que j'ai donnée de ces réactions pour la généraliser, sans craindre de retomber encore sur des corps connus que je pourrais éviter en partant d'hydrocarbures d'une constitution donnée.

I. — Xylène.

Pour ce travail de généralisation, j'ai pris d'abord du xylène ou diméthylbenzine, qu'on peut se procurer facilement. Le corps que j'ai eu en main avait été, par une opération préalable, débarrassé de paradiméthylbenzine; je n'avais plus à compter que sur les dérivés *ortho* et *méta*.

Ce mélange a été traité en solution sulfocarbonique à 15 pour 100, avec les précautions que j'ai déjà indiquées, par l'acide chlorochromique au même titre. Il convient d'employer l'hydrocarbure en excès, car, dès que tout le dérivé *méta* est entré en combinaison avec le chlorure de chromyle, la réaction se ralentit et même s'arrête. Comme dans les autres cas décrits, il se forme un précipité brun qui, filtré, lavé et séché, renferme $C^6H^4(CH^3)^2, 2CrO^2Cl^2$.

	gr
Matière	0,554
Chlorure d'argent	0,760
Chlore	0,188
Matière	0,624
Oxyde de chrome	0,227
Chrome	0,155

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^4(CH^3)^2 2CrO^2Cl^2$.
Cl	33,93	34,13
Cr	24,83	25,00

Dans les eaux mères sulfocarboniques de ce précipité, on trouve une petite quantité d'un dérivé chloré, à odeur benzylique, bouillant à 197° et renfermant du chlore.

	gr
Matière	0,466
Chlorure d'argent	0,473
Chlore	0,115

Cela fait 24,67 pour 100. Or la théorie exige, pour le chlorure de xylyle ou de métatollyle, 25, 26.

En même temps que ce chlorure on trouve dans les eaux mères l'excès de xylène employé et devenu difficilement attaquable par le réactif chromique à ce degré de dilution; on constate, par sa solubilité complète dans l'acide sulfurique concentré vers 100° et par son point d'ébullition (143°), qu'on a affaire à de l'orthodiméthylbenzine.

Ici donc, comme dans le cas des bromotoluènes, l'acide chlorochromique peut être employé pour séparer les carbures isomères de position.

Le précipité brun, lavé au sulfure de carbone et débarrassé de ce dissolvant par distillation à 100°, est traité par l'eau en excès; il se forme, comme d'habitude, des sels de chrome, de l'acide chromique et un produit aldéhydique qu'il est important de soustraire immédiatement à l'action de l'acide chromique en l'enlevant par l'éther. On distille l'éther, puis on fait passer le résidu dans une combinaison bisulfitique cristallisée, qu'on décompose ultérieurement par une solution de carbonate sodique.

Par ces traitements, on obtient une huile incolore, plus dense que l'eau, réfractant fortement la lumière et bouillant à 198°, comme l'aldéhyde métaméthylbenzoïque de M. Gundelach.

		gr.
I.	Matière	0,347
	Acide carbonique	1,014
	Eau	0,212
II.	Matière	0,315
	Acide carbonique	0,922
	Eau	0,192

	Trouvé I.	Trouvé II.	Théorie pour $C^6H^4CH^3COH$.
C	79,68	79,81	80,00
H	6,78	6,76	6,66

Cette aldéhyde s'oxyde spontanément à l'air en donnant un acide fusible à 105°, comme l'acide métatoluique.

Les rendements sont très élevés et peuvent être théoriques si on ne laisse pas à l'aldéhyde le temps d'être attaquée par l'acide chromique où elle prend naissance ; de là résultent des résinifications et une transformation partielle en acide.

En chauffant à 200-210° le précipité

$$C^6H^4(CH^3)^2 2CrO^2Cl^2,$$

il perd 2^mol d'acide chlorhydrique et devient

$$C^6H^4(CH^3)CH{=}2CrO^2Cl.$$

II. — Éthylbenzine.

La constitution assignée par les réactions aux combinaisons chromiques qui font l'objet de ce Mémoire indique formellement que le résultat de ces combinaisons doit être une aldéhyde dans le cas où l'attaque se porte sur un méthyle, sur un carbone primaire ; et déjà trois fois avec le toluène, le chlorure de benzyle et la diméthylbenzine. Cette conclusion s'est trouvée exacte. Cela cependant n'est pas suffisant pour ériger le fait en principe, et j'ai dû entreprendre d'autres vérifications.

Dans les exemples que je viens de donner, il n'y avait pas de carbone à liaison secondaire, et pour examiner l'action dans ce cas je me suis adressé à l'éthylbenzine

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^3.$$

L'éthylbenzine, préparée par la méthode de M. Friedel, est traitée exactement comme le toluène, en solution sulfocarbonique à 10 pour 100, par du chlorure de chromyle au même titre. Sachant que la chaleur peut avoir une influence perturbatrice sur ces réactions, il convient d'opérer lentement et en refroidissant, afin d'éviter la formation

de produits capables de donner des polymères. Comme dans les expériences précédentes, il se forme un abondant dépôt brun chocolat, sablonneux, cristallin, qu'on lave au sulfure de carbone et qu'on sèche comme il a été dit précédemment.

Après dessiccation, ce produit est d'une couleur moins foncée, rappelant celle du café au lait.

La combinaison chlorochromique de l'éthylbenzine a les mêmes propriétés générales que les combinaisons déjà décrites ; sa formule est aussi calquée sur le même type. Ce corps est isomère de celui qu'on obtient avec le xylène ; les deux produits ne se différencient que par la nature des carbures qu'ils renferment :

$$\underbrace{C^6H^4\overset{\diagup CH^3}{} - CH}_{\text{Diméthylbenzine.}} = [CrO(OH)Cl^2]^2$$

et

$$\underbrace{C^6H^5 - CH^2 - CH}_{\text{Éthylbenzine.}} = [CrO(OH)Cl^2]^2.$$

Ayant analysé le premier isomère, celui du xylène, je me suis contenté d'identifier le second par deux calcinations qui m'ont donné les résultats suivants :

		gr
I.	Matière	0,742
	Sesquioxyde de chrome	0,272
	Chrome	0,186
II.	Matière	0,681
	Sesquioxyde de chrome	0,247
	Chrome	0,169

	Trouvé		
	I.	II.	Théorie.
Chrome	25,06	24,81	24,99

Ces calcinations peuvent d'ailleurs se faire avec la plus

grande exactitude, et ici la difficulté est moins dans l'analyse que dans l'étude du produit final, qui seule peut nous renseigner sur la constitution isomérique de celui-ci.

Le dérivé organochromique qui vient d'être obtenu, étant traité par l'eau froide, donne un liquide vert jaunâtre renfermant de l'acide chromique, du sesquichlorure de chrome et un produit organique oléagineux qui rend la masse laiteuse. Si l'on vient à agiter ce liquide avec de l'éther, celui-ci s'empare du corps huileux et forme une solution d'un jaune assez foncé et fluorescent. Par évaporation de l'éther, il reste une huile distillant en grande partie vers 193° et dont le point d'ébullition s'élève ensuite graduellement pour laisser un résidu final résineux. Pour obtenir un corps pur, on agite l'huile restée comme résidu de la distillation de l'éther avec du bisulfite de soude. Dans ces conditions, une notable proportion du liquide se dissout et au bout de quelque temps se dépose sous la forme d'une combinaison bisulfitique cristallisée.

Matière	0gr,545
Sulfate de soude	0,171
Sodium	0,055

		Théorie.
Sodium pour 100	10,07	10,26

Cette combinaison peut se représenter en formule brute par C^8H^8O,SO^3NaH, qui est celle d'un dérivé bisulfitique de l'aldéhyde phénylacétique ou de l'acétophénone, corps isomériques, mais on sait que l'acétophénone ne fournit pas de dérivé cristallisé de cette espèce. La partie du produit insoluble dans le bisulfite de soude est d'un jaune foncé, visqueux et n'a pas été examinée.

Un moyen encore plus simple d'isoler le produit de la réaction consiste, immédiatement après le traitement du

produit organochromique par l'eau, à détruire l'acide chromique par un courant d'acide sulfureux ou par du protochlorure d'étain et à distiller dans la vapeur d'eau; il passe alors dans le récipient une huile odorante, incolore et plus dense que l'eau, capable de se combiner intégralement au bisulfite sodique.

De quelque façon qu'on ait purifié le produit de la réaction, les rendements sont amoindris par la présence du produit visqueux que j'ai déjà signalé, mais restent cependant satisfaisants.

L'aldéhyde pure régénérée de sa combinaison bisulfitique sent une forte odeur d'essence d'amandes amères; elle bout à 193°-194° et ne se solidifie pas encore à — 10°. Elle réduit immédiatement et abondamment l'azotate d'argent ammoniacal à l'état métallique, ce que ne fait pas l'acétophénone. Traitée à chaud par la potasse concentrée, elle brunit rapidement et donne une résine très abondante, également insoluble dans les acides et les alcalis qu'on peut regarder comme un produit de polymérisation, si l'on tient compte de la fréquence d'un tel phénomène avec les aldéhydes. Une fois pure, on peut la redistiller sans qu'elle s'altère. Dans les produits de la fusion potassique je n'ai pas trouvé d'acide; toute l'aldéhyde a donc été polymérisée ou détruite.

L'oxydation à l'air ne s'effectuant, si elle a lieu, qu'avec une extrême lenteur, j'ai employé l'acide chromique, qui m'a donné de l'acide benzoïque.

Voici enfin les résultats de l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,243
	Acide carbonique	0,699
	Eau	0,182
II.	Matière	0,252
	Acide carbonique	0,726
	Eau	0,192

	Trouvé I.	Trouvé II.	Théorie.
C	78,44	78,56	78,68
H	8,32	8,46	8,20

Cette analyse correspond donc bien à la formule $C^6H^5-CH^2-COH$ de l'aldéhyde phénylacétique, qui ne pourrait être confondue qu'avec celle de l'acétophénone $C^6H^5-CO-CH^3$, exigeant exactement les mêmes nombres.

Malgré la production d'acide benzoïque par oxydation, fait qui semblerait indiquer la présence de l'acétophénone, je considère ce corps comme de l'aldéhyde phénylacétique pour les raisons suivantes :

Elle bout à 192°-193° et non à 200°.

Elle fond au-dessous de — 10° et non à + 15°.

Elle réduit immédiatement les sels d'argent ammoniacaux, tandis que l'acétophénone, examinée comparativement ne les colore pas. Elle donne une combinaison bisulfitique que ne forme pas l'acétophénone.

Je néglige d'insister sur la comparaison des propriétés organoleptiques, qui présentent peu de différence. On sait d'ailleurs que les aldéhydes aromatiques et les corps aromatiques à chaînes grasses, en général, peuvent, par oxydation, perdre ces chaînes latérales et donner des acides carboxylés de la benzine.

L'aldéhyde phénylacétique a été obtenue impure par Canizzaro dans la distillation sèche d'un mélange de formiate de calcium et de phénylacétate de ce métal. Son acide phénylacétique dérivait de la saponification du cyanure de benzyle. Par cette méthode, on arrive à un dérivé bisulfitique dont l'aldéhyde régénérée se dédouble à l'ébullition en un produit résineux et une huile incolore dont les propriétés ne sont pas indiquées. Toutefois, l'aldéhyde ainsi obtenue a donné par l'oxydation de l'acide benzoïque comme la mienne.

Le corps $C^6H^5-CH^2-CH^3, 2CrO^2Cl^2$, comme les combinaisons précédentes d'acide chlorochromique et d'hydrocarbures, perd, à 200°-210°, 2^{mol} d'acide chlorhydrique et devient

$$C^6H^5-CH^2-CH=(CrO^2Cl)^2.$$

Théorie de la réaction.

Cette théorie, dans le cas de l'éthylbenzine, est contenue dans l'équation suivante, qui a déjà servi pour les réactions précédentes, à cela près que le premier terme varie :

$$3\left\{C^6H^5-CH^2-CH\begin{matrix}\diagup O \diagup \\ \diagdown O \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}OH\diagdown \\ \quad\;\; CrCl^2 \\ \\ \quad\;\; CrCl^2 \\ HO\diagup\end{matrix}\right\}+3H^2O=(2HCl)+2Cr^2O^3 +2CrO^3+3C^6H^5-CH^2-COH.$$

Si l'attaque de la molécule hydrocarbonée avait porté, non pas sur le méthyle terminal, mais sur l'anneau intermédiaire, à liaisons secondaires, on conçoit qu'il se fût formé une acétone par le même mécanisme, c'est-à-dire qu'en partant de la combinaison

$$\begin{matrix}C^6H^5 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3\end{matrix}\begin{matrix}\diagup O \diagup \\ \diagdown O \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}OH\diagdown \\ \quad\;\; CrCl^2 \\ \\ \quad\;\; CrCl^2 \\ HO\diagup\end{matrix}$$

on obtiendrait de l'acétophénone.

En décrivant des quinones que j'ai obtenues par ce moyen, et dont la fonction est celle des acétones, je montrerai que des réactions de cet ordre peuvent avoir lieu réellement.

Dans le cas de la diméthylbenzine, un seul des groupes CH^3 est attaqué et il se forme une monoaldéhyde; le second méthyle passant dans la combinaison chlorochromique

solide est préservé de l'attaque, et l'on a un produit qui se représente par la formule ordinaire,

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH \end{cases} \begin{matrix} HO \\ O \\ O \\ HO \end{matrix} \begin{matrix} > CrCl^2, \\ \\ > CrCl^2 \end{matrix}$$

dans laquelle, seule, la constitution du radical hydrocarboné a varié.

On peut donner à ce nouveau corps chromique le nom d'*acide xylène dichlorochromique* et à son dérivé par perte de HCl celui de *chlorure xylylène dichromeux*.

Les corps isomères dérivés de l'éthylbenzine deviennent, en suivant cette convention, de l'*acide phénéthylidène dichlorochromique* et du *chlorure phénéthylidène dichromeux*.

CHAPITRE IV.

OXYDATION DE LA PROPYLBENZINE, DU CYMÈNE, DE LA DIÉTHYLBENZINE ET DES CARBURES TÉRÉBIQUES. SYNTHÈSE D'ALDÉHYDES CUMINIQUES.

I. — PROPYLBENZINE.

D'après Gustavson (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXX, p. 22), le bromure de propyle, aussi bien que le bromure d'isopropyle par l'action simultanée de la benzine et du bromure d'aluminium, selon la méthode de M. Friedel, donnent de l'isopropylbenzine bouillant à 151°. Pour éviter toute erreur d'interprétation, j'ai préparé de la propylbenzine par la méthode de Fittig, c'est-à-dire en faisant réagir le sodium sur un mélange équimoléculaire de bromure de phényle et d'iodure de propyle. J'ai obtenu ainsi, après fractionnement, un hydrocarbure bouillant à 167°, comme la propylbenzine, et qui, comme dérivé monosubstitué phénylique, ne peut être mélangé d'isomères.

Ce carbure a été traité par l'acide chlorochromique en solution sulfocarbonique à 10 ou 15 pour 100, à froid, et avec toutes les précautions déjà indiquées à propos des autres dérivés de la benzine. La réaction est assez rapide; elle a lieu sans dégagement d'acide chlorhydrique, et le produit qui en résulte est une poudre sablonneuse brune qui, isolée et séchée comme on sait, a donné à la calcination les nombres suivants :

Matière	gr 0,843
Oxyde de chrome	0,296
Chrome	0,202
Matière	0,735
Oxyde de chrome	0,259
Chrome	0,177

Soit, en centièmes, 23,90 et 24,08.

En raison de la connaissance des précipités antérieurement étudiés et de l'exactitude constante des calcinations chromiques, je me contenterai désormais de ces calcinations et je puis donner au dérivé organochromique de la propylbenzine la formule $C^6H^5C^3H^7, 2CrO^2Cl^2$, qui exige 24,18 pour 100 de chrome. Comme tous les composés de la série, celui-ci, étant chauffé vers 200°, perd 2^{mol} d'acide chlorhydrique et prend la formule

$$C^6H^5CH^2-CH^2-CH=2CrO^2Cl.$$

Je puis dès à présent, suivant les conventions que j'ai proposées, désigner ces corps par les noms d'*acide phénylpropylène dichlorochromique* et de *chlorure phénylpropylène dichromeux*.

L'acide phénylpropylène dichlorochromique est aisément attaqué par l'eau avec formation de chlorhydrate de chrome, d'acide chromique et d'un produit aldéhydique huileux. Celui-ci s'isole du milieu où il prend naissance par agitation avec l'éther, ce qui constitue le moyen le plus commode, ou bien par distillation avec la vapeur

d'eau, après avoir réduit l'acide chromique libre qui se trouve dans la liqueur. Après avoir fait passer l'huile résultant des réactions qui précèdent dans une combinaison bisulfitique et l'avoir régénérée, on obtient un corps qui bout à 208° (non corrigé), autant que j'en ai pu juger par une mesure prise sur environ 3^{cc} de liquide provenant de l'oxydation de 10^{gr} de propylbenzine.

Soumise à l'analyse, cette huile m'a donné :

	gr
Matière......................	0,218
Acide carbonique.............	0,645
Eau..........................	0,151

Soit 80,68 pour 100 de carbone et 7,69 pour 100 d'hydrogène.

La formule $C^9H^{10}O$ exige 80,59 et 7,46.

Ce corps, d'après sa composition et la nature du groupe propylique qu'il renferme, ne peut être que de l'aldéhyde phénylpropionique, c'est-à-dire hydrocinnamique, ou bien l'acétone isomère. En raison des propriétés que je vais signaler, je le considérerai comme de l'*aldéhyde hydrocinnamique*.

L'aldéhyde hydrocinnamique se dissout dans le bisulfite de soude et donne un dérivé cristallisé. Elle réduit avec formation de miroir métallique la solution d'azotate d'argent ammoniacal. L'oxydation de cette aldéhyde par l'acide chromique, brûlant tout le carbone de la chaîne latérale, donne de l'acide benzoïque. Son odeur rappelle à la fois celle de l'aldéhyde benzoïque et celle de la primevère de Chine.

II. — Diéthylbenzine.

La diéthylbenzine que j'ai employée a été obtenue par M. Balsohn, qui a bien voulu m'en donner environ 15^{gr}, en traitant la benzine par le chlorure d'aluminium et l'éthylène. Je l'ai soumise à l'action de l'acide chloro-

chromique en solution sulfocarbonique à 10 ou 15 pour 100, et tout s'est passé comme dans les exemples antérieurs. Il s'est formé une poudre cristalline renfermant $C^{10}H^{14}, 2CrO^2Cl^2$: c'est l'aclde *phénéthyléthylidène dichlorochromique*.

Matière	822 gr
Oxyde de chrome	380
Chrome	191

		Théorie.
Chrome pour 100	23,23	23,39

Ayant peu de matière, je n'ai pas vérifié s'il se formait, par perte de 2mol d'acide chlorhydrique, un corps

$$C^{10}H^{12}, 2CrO^2Cl,$$

ce qui, d'après les analogies établies, est infiniment probable. Le dérivé $C^{10}H^{14}, 2CrO^2Cl^2$, par l'action de l'eau, m'a donné comme de coutume un produit de nature aldéhydique que j'ai extrait par l'éther. L'aldéhyde qui se forme dans cette réaction sent fortement le cumin; elle se combine au bisulfite de sodium et donne un miroir de réduction intense avec les sels d'argent ammoniacaux. Son oxydation à l'air est assez rapide; soumise à l'ébullition, cette aldéhyde se décompose en grande partie vers 220°, et dès lors, pour l'avoir pure, il faut l'engager dans une combinaison bisulfitique et la distiller dans la vapeur d'eau, ce qui l'entraîne facilement.

Matière	213 gr
Acide carbonique	630
Eau	159

Soit pour 100 : $C = 80,65$, $H = 8,30$.

D'après les caractères que je viens de donner et l'analyse, ce corps est une aldéhyde. D'après le point de départ,

la diéthylbenzine, cette aldéhyde doit se formuler comme suit :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2-COH \\ CH^2-CH^3 \end{cases}$$

C'est l'aldéhyde phénéthylacétique, jusqu'à présent inconnue, appartenant à titre d'isomère au groupe des aldéhydes cuminiques. Parti de faibles quantités d'une diéthylbenzine dont les positions de symétrie me sont inconnues, je ne saurais indiquer ici les positions relatives des deux radicaux substitués dans le noyau phénylique.

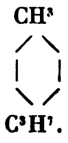
Bien que j'eusse pris une certaine quantité du dérivé chromique de la diéthylbenzine pour y doser le chrome, j'ai obtenu environ 5^{gr} de la nouvelle aldéhyde, ce qui annonce de bons rendements.

III. — Cymène.

D'un ensemble considérable de recherches faites par les auteurs de divers pays, il résulte que tous les cymènes extraits directement ou indirectement des végétaux sont identiques. Les sources les plus ordinaires du cymène sont l'essence de cumin et celle de *Psichotis ajowan*, où il se trouve en nature, puis le térébenthène et le camphre, d'où on le dérive par des réactions chimiques assez violentes.

Il est important, pour l'interprétation des expériences qui vont suivre, d'être fixé autant que possible sur la constitution du cymène; malheureusement l'accord n'est pas fait sur cette intéressante question.

Le cymène est de la benzine méthylparapropylée :



Cela est hors de doute, car il donne à l'oxydation de l'acide téréphtalique; mais, bien que la majorité des auteurs, après avoir regardé le groupe C^3H^7 comme de l'isopropyle, le considèrent aujourd'hui comme du propyle normal, il y a encore quelque obscurité sur ce point.

Un autre fait acquis par Gustavson et par Kekulé vient compliquer la question : c'est la transformation dans les réactions, la mobilité en quelque sorte du groupe propylique et sa conversion en groupe isopropylique en présence du brome, du bromure d'aluminium et de l'acide bromhydrique qui prend naissance.

Les cymènes étant identiques entre eux, celui qui accompagne l'aldéhyde cuminique dans l'essence de cumin naturelle devra être considéré comme un dérivé propylique normal, tandis que nous savons, de science certaine, que cette aldébyde est une combinaison isopropylée. Ces deux corps si voisins répondraient donc à deux types différents d'isomérie, bien qu'issus d'un même végétal.

Dans la préparation du cymène que j'ai employé, je suis parti de l'essence de térébenthine et je l'ai traitée par le brome selon la méthode indiquée dans les Traités classiques : j'ai obtenu un cymène bouillant de 174° à 176° après un certain nombre de fractionnements. En admettant que l'essence qui m'a servi de point de départ renfermât un groupe propylique normal, on voit que, cette réaction se faisant par le brome et par conséquent en présence de l'acide bromhydrique, il ne me serait pas possible d'affirmer que tout ou partie de ce cymène n'est pas devenu isopropylique, en vertu des réactions constatées par Gustavson et Kekulé. De même, dans la préparation du cymène par l'acide sulfurique concentré, ce carbure peut être, selon moi, devenu isopropylique par le fait de la réaction violente qui lui donne naissance, en même temps qu'à du charbon, du *camphène inactif* et des *hydrocarbures saturés* (Armstrong et Tilden).

Je signale ces causes possibles d'erreur, qui ont pu amener les contradictions passées et peuvent, si l'on n'y prend garde, engendrer de nouvelles difficultés.

Mon unique but étant de voir si le cymène est amené à l'état d'aldéhyde correspondante par l'acide chlorochromique, en passant d'abord à l'état de combinaison chromique, j'ai attaqué ce carbure sans m'occuper plus longuement de ses isoméries.

L'oxydation du cymène s'effectue en solution sulfocarbonique à 10 pour 100. Dans la première phase de l'opération, il se forme une combinaison pure et simple de cymène et d'acide chlorochromique, combinaison qui a lieu, ainsi que toutes celles qui précèdent, dans le rapport de 1 à 2.

I.	Matière	305^{gr}
	Acide carbonique	302
	Eau	91
II.	Matière	732
	Oxyde de chrome	251
	Chrome	171
III.	Matière	815
	Oxyde de chrome	280
	Chrome	191

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^{10}H^{14},2CrO^{2}Cl^{2}$.
C	27,00	»	»	27,02
H	3,31	»	»	3,15
Cr	»	23,35	23,43	23,42

Ce précipité sablonneux, brun foncé en solution et pulvérulent, brun clair après dessiccation, est le premier de la série des dérivés chromiques qui ait attiré mon attention, à cause de la netteté de sa formation et de son dépôt rapide au fond des vases.

Je m'abstiens de donner au dérivé $C^{10}H^{14}, 2CrO^2Cl^2$ un nom systématique, car, ainsi qu'on le verra bientôt, c'est un mélange d'isomères.

Chauffée à 200-210°, la combinaison chlorochromique primitive perd 2^{mol} d'acide chlorhydrique et devient $C^{10}H^{12}, 2CrO^2Cl$.

Matière	1004^{gr}
Oxyde de chrome	411
Chrome	281

		Théorie.
Chrome pour 100	27,98	28,03

Après filtration à la trompe et lavage de $C^{10}H^{14}, 2CrO^2Cl^2$ au sulfure de carbone sec pour le débarrasser des petites quantités de dérivés chlorés qui peuvent se former, on le délaye rapidement dans de l'eau froide et l'on obtient, outre les composés chromiques déjà signalés, un produit aldéhydique qu'on peut isoler en le soumettant à la distillation avec la vapeur d'eau, ou mieux encore en l'enlevant par l'éther.

L'huile obtenue par l'un quelconque de ces moyens est transformée en dérivé bisulfitique sodique et celui-ci soumis à quelques cristallisations fractionnées dans l'alcool. Par ce moyen on obtient deux combinaisons bisulfitiques cristallisées, dont une est plus soluble que l'autre, qu'on peut utiliser en solution après en avoir chassé l'alcool.

Soit que la combinaison du cymène et de l'acide chlorochromique ait eu lieu à une température plus ou moins élevée, soit que dans les diverses préparations de cymène que j'ai faites les causes tendant à changer l'isomérie aient agi plus ou moins énergiquement, on constate que les proportions relatives des deux dérivés bisulfitiques sont assez variables.

Dérivé bisulfitique peu soluble. — Quand on distille avec une solution de carbonate de sodium cette combinaison cristallisée, qui, d'ailleurs, ressemble en tout point à ses

analogues, il passe une huile qui se concrète dans le col même de la cornue, qui peut ainsi s'obstruer complètement. Le nouveau corps ainsi obtenu se présente sous la forme de masses blanches, ressemblant au camphre d'une manière frappante par toutes ses propriétés extérieures : telles sont la saveur, l'odeur et la propriété de tournoyer sur l'eau.

Cette substance, se combinant au bisulfite sodique et réduisant les sels d'argent ammoniacaux, est une aldéhyde. Elle retient facilement de l'eau interposée, ce qui d'abord me l'avait fait prendre pour un hydrate.

	gr
Matière	0,277
Acide carbonique	0,822
Eau	0,205

Sa formule est donc $C^{10}H^{12}O$ et non $C^{10}H^{12}O + H^2O$, ainsi que son analyse, exécutée avec une matière insuffisamment sèche, me l'avait fait croire. Je l'appellerai *aldéhyde isocuminique*. Son point de fusion est situé à 80° et son point d'ébullition vers 220°.

Abandonnée à l'air pendant un certain temps, l'aldéhyde isocuminique solide se convertit en un lacis d'aiguilles brillantes et dures, auxquelles j'ai trouvé, après régénération de leur sel ammonique, la composition de l'acide cuminique, mais qui diffèrent très notablement de cet acide, en ce qu'elles fondent à 51° au lieu de 116°-117°. J'appellerai ce corps de l'*acide isocuminique*.

	gr
Matière	0,283
Acide carbonique	0,760
Eau	0,188

Cet acide, soluble dans l'eau chaude et cristallisable par refroidissement, forme un sel d'ammonium qui m'a servi à précipiter un sel d'argent.

Isocuminate d'argent. — Précipité blanc caillebotté, se transformant assez rapidement en écailles cristallisées

anhydres, qui, soumises à la calcination, ont donné :

Matière....................	$0^{gr},365$
Argent....................	$0,145$

Soit 39,7 pour 100 d'argent. La théorie exige 40,0.

Je n'ai pas observé dans cette calcination la formation de carbure d'argent signalée pour l'acide cuminique ordinaire par Gerhardt et M. Cahours.

Dérivé bisulfitique relativement soluble. — Dans une préparation que j'ai faite avec du cymène dérivant du térébenthène français lévogyre par l'action de l'acide sulfurique concentré, selon la méthode de préparation du mélange de camphène et de carbures saturés dit *térébène,* je n'ai obtenu que du dérivé bisulfitique soluble. Dans d'autres préparations faites avec du cymène dérivant du même térébenthène par l'action du brome, ce dérivé s'est formé également en même temps que celui moins soluble déjà décrit.

Quand on distille la combinaison cumylbisulfitique soluble avec une solution de carbonate de sodium, il passe dans le récipient une huile incolore, douée d'une odeur agréable et qui ne se solidifie pas par refroidissement. Cette huile répand une odeur suave qui n'est pas exactement celle du cumin naturel; elle se solidifie au contact du bisulfite de sodium concentré, réduit avec formation de miroir les sels d'argent ammoniacaux et appartient, par suite, à la fonction aldéhydique.

Sa composition est exactement la même que celle de l'aldéhyde isocuminique, solide fusible à 80°, qui le plus souvent l'accompagne.

Ayant des doutes sur la constitution de cette aldéhyde dérivée du cymène du térébenthène, je l'appellerai *aldéhyde térécuminique,* sans préjuger de rien.

Matière....................	$0^{gr},233$
Acide carbonique...........	$0,690$
Eau......................	$0,174$

L'aldéhyde térécuminique que je dérive ainsi du cymène par l'action de l'acide chlorochromique bout régulièrement à 219°-220° (non corrigé, colonne mercurielle en partie hors de la vapeur). Son point d'ébullition paraît donc inférieur à celui de l'aldéhyde naturelle, bouillant à 229°, selon Kopp. Cette aldéhyde s'oxyde très difficilement à l'air; ce n'est qu'au bout de quelques mois qu'on obtient par ce moyen une faible quantité d'un acide fondant à 128°-129°. Après régénération de son sel d'ammonium, oxydée par la potasse en fusion, cette aldéhyde est partiellement décomposée, car le seul acide qui se forme dans la réaction est l'acide paratoluique, fusible à 176° et ne renfermant plus que 8^{at} de carbone.

Cette aldéhyde se prépare avec la plus grande facilité à l'aide du cymène et donne des rendements voisins de la théorie.

Comptant l'aldéhyde cuminique que je dérive de la diéthylbenzine, j'ai obtenu en tout trois aldéhydes cuminiques nouvelles.

Théorie de la réaction.

En ce qui concerne la propylbenzine et la diéthylbenzine, la théorie est fort simple, et les mono-aldéhydes formées dérivent des corps chromiques.

$$C^6H^5-CH^2-CH^2-CH \left\langle \begin{array}{l} O \left\rangle \begin{array}{l} HO \\ \end{array} \right. CrCl^2 \\ O \left\rangle \begin{array}{l} \\ HO \end{array} \right. CrCl^2 \end{array} \right.$$

et

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH^2-CH^3 \\ CH^2-CH \left\langle \begin{array}{l} O \left\rangle \begin{array}{l} HO \\ \end{array} \right. CrCl^2 \\ O \left\rangle \begin{array}{l} \\ HO \end{array} \right. CrCl^2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

répondant au type général de ces corps et se transformant en aldéhydes par l'action de l'eau, en vertu d'une équation que j'ai déjà donnée plusieurs fois.

Dans le cas du cymène, la question se complique, et les deux molécules chlorochromiques peuvent se fixer dans le méthyle lié directement au noyau benzique ou dans le méthyle du groupe propionique. Ces réactions peuvent se faire en même temps, parallèlement, et, en admettant que je n'aie à considérer que le cymène propylique normal, j'obtiendrai les corps

$$CH^3-CH^2-CH^2-C^6H^4-CH\begin{cases} O \diagup\!\!\diagdown\!\begin{matrix}HO\\ \end{matrix} CrCl^2 \\ O \diagdown\!\!\diagup\!\begin{matrix} \\ HO\end{matrix} CrCl^2 \end{cases}$$

et

$$CH^3-C^6H^4-CH^2-CH^2-CH\begin{cases} O \diagup\!\!\diagdown\!\begin{matrix}HO\\ \end{matrix} CrCl^2 \\ O \diagdown\!\!\diagup\!\begin{matrix} \\ HO\end{matrix} CrCl^2 \end{cases}$$

correspondant l'un à la série des homologues de l'aldéhyde benzoïque, l'autre au type de l'aldéhyde phénylacétique plus voisin de la série grasse.

Si, pour les raisons que j'ai données au commencement de ce Chapitre, le cymène employé renferme de l'isopropyle, la complication sera plus grande.

L'acide cuminique de Gerhardt et Cahours, dérivé de l'essence de cumin naturelle, donnant, par la distillation sèche de son sel de calcium avec de la chaux, du cumène identifié avec l'isopropylbenzine synthétique, est considéré par les auteurs comme de l'acide para-isopropylbenzoïque; il fond à 115°.

Mes acides cuminiques, dérivés par oxydation spontanée à l'air, c'est-à-dire sans violence chimique, des aldéhydes

isocuminiques solide et térécuminique, fondent l'un à 51°, l'autre à 128°-129; ils ne sont donc pas identiques.

L'acide isocuminique, par analogie et d'après ses caractères et son point de fusion (51°), correspondrait à l'acide paraméthylphénylpropionique, homologue de l'acide hydrocinnamique fusible à 47°, sauf l'isomérie du cymène primitif.

L'acide térécuminique, fondant à 128°-129°, s'écarterait, par ce fait seulement, de l'acide parapropylbenzoïque de Paterno et Spica, obtenu par oxydation de la propylisopropylbenzine et fondant à 138°.

Ayant donné ici les résultats obtenus dans des recherches dirigées vers un autre but que la constitution des acides cuminiques, dont les isoméries peuvent, d'après la théorie, être si nombreuses, je continuerai, en attendant mieux, à distinguer mes acides et mes aldéhydes cuminiques par les préfixes iso et téré. Très affirmatif en ce qui concerne l'obtention de deux espèces d'acides et d'aldéhydes cuminiques isomères, je m'abstiendrai de toute dénomination systématique qui tendrait à obscurcir encore davantage cette question.

La contradiction des résultats obtenus dans cette série par les divers observateurs semble montrer qu'il y a là une cause de complication qui nous échappe, cause tenant sans doute à un facile changement d'état du radical propylique.

A l'appui de cette manière de voir, je citerai, après les observations de Fittig et de Gustavson, la transformation par oxydation dans l'économie du cymène considéré comme propylique normal en acide isoprorylbenzoïque.

Ici se termine la série d'expériences systématiques que j'ai entreprise pour fixer le mécanisme de l'action de l'acide chlorochromique sur les hydrocarbures aromatiques. Les conclusions générales que j'en tire sont les suivantes :

1° *D'après les expériences faites, on peut prévoir la transformation directe de divers hydrocarbures de constitution donnée en aldéhydes correspondantes.*

2° *Les carbures aromatiques renfermant un ou plusieurs groupes méthyliques forment un produit d'addition avec le chlorure de chromyle.*

3° *Deux molécules d'acide se fixent sur un seul carbone méthylique, qui est le point le plus hydrogéné de la molécule.*

4° *Les combinaisons dichlorochromiques sont décomposés par l'eau, et en vertu de leur constitution le résultat de la réaction est une aldéhyde.*

Ayant obtenu avec la propylbenzine l'aldéhyde hydrocinnamique, je n'ai pas tenté la synthèse de l'aldéhyde cinnamique, ou essence de cannelle, par cette méthode, uniquement en raison de la difficulté matérielle de construire le carbure

$$C^6H^5-CH=CH-CH^3,$$

d'où elle dériverait.

DIGRESSION SUR L'ANALYSE ORGANIQUE.

Les analyses de l'aldéhyde cuminique que je viens de donner ont été faites par une méthode modifiée.

Tous les chimistes qui ont eu à analyser des substances aromatiques liquides, et particulièrement des carbures térébiques, des corps pyridiques ou azotés, savent combien il est difficile d'obtenir des chiffres de carbone satisfaisants. Il y a du carbone qui échappe à la combustion sous forme de coke ou d'enduits carbonés brillants, qui, protégés par du cuivre réduit, ne brûlent pas.

Depuis quelques années on fait les analyses avec de l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène, la matière étant pesée dans une nacelle. Dans ces conditions on obtient quelquefois, malgré l'oxygène, de plus forts déficits en carbone que par l'ancienne méthode, parce que le produit qui se carbonise déborde ou « *grimpe* » sur les parois de la nacelle et qu'au contact de cette nacelle et du tube il se

forme un enduit de charbon parfaitement à l'abri de l'action de l'oxygène.

Pour éviter ces inconvénients et être sûr, dans tous les cas, de brûler les matières les plus réfractaires, j'ai fait une petite gouttière avec une lame de platine. Cette gouttière étant, à la façon d'une râpe, percée de quatre trous faisant saillie en dehors et d'autant de trous semblables en dedans, on peut placer dessus la nacelle à combustion qui se trouve suspendue dans l'espace sur des pointes. L'oxygène circule ainsi partout et rien ne lui échappe. Cela peut être remplacé, moins économiquement, par des nacelles de platine reposant sur trois pieds.

M. Kopfer (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 1), voulant avec raison remplacer le maniement incommode de l'oxyde de cuivre par un autre produit, s'est adressé à l'amiante platinée, en agissant dans un courant d'oxygène. Il invoque en faveur de la supériorité de ce corps son action bien connue comme agent de transport, d'oxydation ou de « catalyse ».

Je crois que les bons résultats qu'il a obtenus ne sont pas dus à l'action du noir de platine, mais que l'oxygène seul est suffisant avec un corps inerte quelconque qui entrave sa marche dans le tube à analyse, pourvu que ce gaz soit en excès. Pour conserver en cas d'insuffisance d'oxygène un corps capable d'en fournir, ce que le platine ne peut pas faire, et de se réoxyder, je me suis adressé à un corps très commode et très économique, la ponce oxycuivrique.

On prépare la ponce oxycuivrique en faisant digérer de la ponce granulée dans une solution concentrée d'azotate de cuivre et en calcinant modérément après dessiccation. On obtient ainsi une ponce noire imprégnée d'oxyde de cuivre en poudre. L'oxyde noir de cuivre étant très dense se tasse dans les tubes à grillage, et seule la surface du canal supérieur qu'on a soin de ménager, tant on croit peu à la po-

rosité et à l'action de surface de l'oxyde, sert à l'oxydation. La ponce oxycuivrique poreuse laisse circuler les gaz en tous sens et présente à leur action une surface considérable. Chauffe-t-on la ponce oxycuivrique dans un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage, elle devient rouge; c'est de la ponce cuivrique éminemment apte à décomposer les combinaisons oxygénées de l'azote dans les analyses de corps azotés et à remplacer les tortils de cuivre réduit.

Les analyses d'aldéhyde cuminique que j'ai données plus haut ont été faites dans un tube de verre de Bohême, pouvant servir, comme on sait, un grand nombre de fois, ce tube étant chargé à la ponce oxycuivrique et la matière mise dans la nacelle à gouttière. Outre ces analyses, j'en ai fait une de sucre qui m'a servi à essayer la méthode et qui m'a donné les résultats suivants :

	gr
Matière	0,222
Acide carbonique	0,344
Eau	0,135

		Calculé.
C	42,3	42,1
H	5,7	6,4

En regardant comment les choses se passent dans le tube à analyse, on voit bien rarement la ponce oxycuivrique changer d'aspect en se réduisant; elle n'entre pas en jeu, elle ne sert qu'à ralentir la marche des gaz que l'oxygène combure. Souvent on voit la matière brûler dans la nacelle avec flamme, comme du bois dans une cheminée, et sans détonation : tel a été le cas de l'analyse de sucre que je viens de donner. Quand la matière est très carbonée et que l'oxygène n'est que juste suffisant, l'oxyde de cuivre, il est vrai, agit directement et l'on voit, sur l'avant de la colonne oxycuivrique, une série de réductions et de réoxydations s'effectuer dans un temps très court, correspondant à l'arrivée de chaque bulle d'oxygène.

On voit, dans ce cas, la ponce cuivrique passer alternativement du rouge au noir.

Voyant la matière brûler dans la nacelle à travers le tube de verre, on peut régler à son gré la combustion, qui ne doit pas être trop brusque. Aussi ne faut-il jamais allumer de gaz directement sous la nacelle, mais procéder à son échauffement par conductibilité et selon la volatilité de la substance.

Il est important dans ces combustions, et c'est le cas de toutes celles où l'on emploie un courant d'oxygène, de maintenir ce gaz en grand excès, de sorte qu'avec les gaz hydrocarbonés que fournit la matière il ne puisse jamais se former de mélange détonant, ce qui compromettrait les résultats.

Dans les conditions où j'ai opéré, le tube à potasse solide annexé au tube de Liebig avait augmenté en poids de $0^{gr},067$ par le fait de la masse d'oxygène humide qui l'avait traversé, au lieu de $0^{gr},007$ à $0^{gr},008$ qui est l'augmentation habituelle.

Je me suis permis d'entrer ici dans une série de détails qui peuvent paraître oiseux, parce que je crois qu'ils sont capables de rendre des services pratiques. On sait d'ailleurs qu'en analyse le succès dépend tout autant de petites manœuvres de détail que de la méthode.

CHAPITRE V.

OXYDATION DE LA BENZINE, DE LA NITROBENZINE ET DU NITROTOLUÈNE. — SYNTHÈSE DE QUINONES.

Les recherches précédentes sur l'oxydation des carbures m'ont toutes conduit à des aldéhydes résultant de l'attaque des méthyles fixés directement ou indirectement sur le noyau benzique. Il était, après cela, naturel de se demander ce qui se passerait si l'on venait à attaquer ce noyau isolé, comme dans la benzine, ou substitué par divers groupes

métalloïdiques, c'est-à-dire en supprimant ce méthyle, qui jusqu'à présent avait été constamment le point d'élection de l'attaque.

I. — Benzine.

L'attaque de la benzine cristallisable par l'acide chlorochromique est loin d'être aussi facile que celle des carbures à groupes méthyliques fortement hydrogénés. Ces derniers doivent être étendus d'un volume considérable de dissolvant inerte, afin que la réaction ne soit pas explosive; ici, au contraire, le réactif oxydant pur n'agit sur la benzine cristallisable qu'avec le concours de la chaleur ou d'un espace de temps considérable, comme s'il y avait là un obstacle à vaincre.

Les meilleures conditions de préparation sont réalisées quand on traite 4 parties de benzine par 1 d'acide chlorochromique au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que le tout soit décoloré et qu'il se soit formé un précipité brun. Pendant tout le temps de la réaction il se dégage de l'acide chlorhydrique, ainsi qu'on l'observe dans la réaction du bromotoluène qui se produit également à chaud. Le précipité brun qui se forme dans cette nouvelle réaction. étant isolé par filtration, lavage à la benzine anhydre et dessiccation comme dans les cas précédents, présente la composition suivante :

I.	Matière	0,355 gr
	Acide carbonique	0,295
	Eau	0,045
II.	Matière	0,784
	Chlorure d'argent	0,710
	Chlore	0,172
III.	Matière	0,723
	Oxyde de chrome	0,347
	Chrome	0,237

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^6H^4, 2CrO^2Cl$.
C..........	22,66	»	»	22,85
H..........	1,40	»	»	1,27
Cl..........	»	21,94	»	22,53
Cr..........	»	»	32,78	33,01

Malgré l'absence de méthyle dans la benzine, on voit qu'on arrive pour le dérivé organochromique de la benzine à une formule du même type que les précédentes : $C^6H^4, 2CrO^2Cl$. Le dégagement d'acide chlorhydrique pendant la réaction indique la décomposition à chaud d'un dérivé normal $C^6H^6, 2CrO^2Cl^2$ qui prend d'abord naissance.

Comme, dans cette opération, il ne se forme que de très faibles quantités de dérivé chloré de la benzine, je ne prends pas la peine, quand il s'agit de traiter le précipité organochromique par l'eau, de le séparer de la benzine où il a pris naissance.

Dans le produit brut de la réaction, j'ajoute un excès d'eau en agitant. Il se sépare par le repos deux couches : l'une verte, renfermant en solution aqueuse des sels chromiques *exempts d'acide chromique ;* l'autre, jaune, est la solution benzique du produit organique qui s'est formé. Cette solution benzique étant, après dessiccation, soumise à la distillation laisse passer de la benzine, d'abord incolore, puis de plus en plus chargée de matière jaune.

Finalement, si l'on pousse rapidement la distillation, il passe dans le récipient des produits bouillant à une température élevée et subissant uue décomposition profonde. Les liquides benziques passant vers la fin de cette distillation sont très peu colorés; cependant, du jour au lendemain, ils laissent déposer de très beaux cristaux en lamelles d'un brun foncé à reflets métalliques verts. Ces cristaux, solubles dans les liquides sulfureux en donnant de l'hydro-

quinone, sont caractérisés comme *quinhydrone* ou hydroquinone verte.

La quinhydrone est une combinaison de quinone et d'hydroquinone qui se forme aux dépens de la quinone pendant la décomposition de celle-ci en présence de divers agents; cette considération m'a fait penser que la quinhydrone n'était pas le produit primitif de ma réaction et que ce produit devait être de la quinone.

Sachant, par les auteurs et par l'expérience relatée ci-dessus, que la quinone passe en grande partie à la distillation avec ses dissolvants et se décompose facilement, j'ai placé la solution benzique de quinone telle que je l'obtiens par ma réaction dans une capsule plate et j'ai laissé évaporer lentement à 35°-40°. Cette évaporation fournit des cristaux jaunes légèrement brunâtres qui, après une sublimation ou deux à travers du papier buvard, sont d'un jaune pur et fondent à 115°. L'acide sulfureux les décolore en les transformant en hydroquinone, qui a été caractérisée et analysée. Ils se subliment en longues aiguilles jaunes en répandant une odeur piquante et possèdent en un mot tous les caractères de la *quinone*.

Afin de fixer par l'analyse la composition des corps que je viens de signaler, j'ai agité la solution benzique jaune primitive avec une solution aqueuse d'acide sulfureux. On constate, dans ce cas, que la benzine se décolore et ne renferme plus de corps étrangers. L'acide sulfureux évaporé laisse un dépôt cristallisé d'*hydroquinone* dont les rendements sont satisfaisants :

	gr
Matière....................	0,239
Acide carbonique...........	0,571
Eau........................	0,121

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^2$.
C....................	65,15	65,45
H....................	5,62	5,45

Ayant eu en main 4gr d'hydroquinone ainsi préparée, j'ai pu la transformer par oxydation, à l'aide de l'acide sulfurique et du bichromate en quinone, et prendre son point de fusion, qui s'est retrouvé égal à 115°.

Toutes ces expériences montrent que la quinone est le produit unique de l'attaque de la benzine par l'acide chlorochromique dans les conditions que j'ai indiquées.

II. — Nitrobenzine.

Le produit de substitution non carbonée de la benzine que j'ai choisi est la nitrobenzine, à cause de la facilité avec laquelle on peut se la procurer. L'oxydation se fait en laissant tomber goutte à goutte 50gr d'acide chlorochromique dans 100gr ou 200gr de nitrobenzine maintenue dans un ballon entre 150° et 170°. Pendant tout le temps de la réaction il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Le résultat de cette opération est un corps brun pâteux, constitué par un dérivé solide mélangé à la nitrobenzine, qu'on a eu le soin de prendre en excès.

Pour avoir la composition de ce produit organochromique de passage, j'ai distrait une partie de la masse pâteuse et, après l'avoir délayée dans du sulfure de carbone, lavée à la trompe avec ce dissolvant jusqu'à disparition complète de la nitrobenzine et séchée à 100° à l'abri de l'air humide, je l'ai analysée.

		gr
I.	Matière	0,393
	Acide carbonique	0,289
	Eau	0,033
II.	Matière	0,872
	Oxyde de chrome	0,368
	Chrome	0,251
III.	Matière	0,582
	Oxyde de chrome	0,245
	Chrome	0,167

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour $C^6H^3(AzO^4), 2CrO^2Cl$.
C......	20,05	»	»	20,00
H.....	0,96	»	»	0,83
Cr.....	»	28,78	28,69	28,88

Cette combinaison renferme $C^6H^3(AzO^4), 2CrO^2Cl$, comme celle décrite dans le paragraphe précédent. Elle résulte de la décomposition par la chaleur, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, d'un corps primitif

$$C^6H^4(AzO^4), 2CrO^2Cl^2.$$

Cette constatation faite en vue de la théorie, il est inutile d'amener à l'état de pureté tout le produit primitif de la réaction ; on délaye simplement celui-ci dans l'eau, et, après l'avoir agité avec ce liquide, on laisse reposer. Il se dépose une couche huileuse de nitrobenzine prise en excès, qu'on décante et qu'on agite avec une solution étendue de soude caustique, après quoi on peut la considérer comme pure. La couche aqueuse verte, *exempte de* CrO^3, qui surmonte la nitrobenzine additionnée de soude caustique étendue et des eaux de lavage alcalines de la nitrobenzine, est soumise à l'ébullition jusqu'à précipitation complète de l'oxyde chromique ; on filtre pour séparer cet oxyde, et il passe une solution alcaline d'un brun foncé. Cette solution chaude, sursaturée par un léger excès d'acide chlorhydrique après concentration, s'éclaircit et laisse déposer, en se refroidissant, de belles paillettes brillantes d'un jaune brun, complètement pures après un lavage à l'eau froide ou une cristallisation dans ce liquide bouillant.

Ce corps ne renferme pas de chlore, mais il est azoté.

		gr
I.	Matière....................	0,226
	Acide carbonique...........	0,387
	Eau........................	0,043

II.	Matière	0gr,261
	Acide carbonique	0,446
	Eau	0,050
III.	Matière	0,244
	Acide carbonique	0,422
	Eau	0,051
IV.	Matière	0,425
	Azote	33cc,10
	Pression	0,769
	Température	13°,5

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^6H^3(AzO^2)O^2$.
C....	46,69	46,60	47,15	»	47,00
H...	2,11	2,12	2,32	»	2,00
Az...	»	»	»	9,35	9,15

Ces analyses, qui ont porté sur deux échantillons, assignent à ce corps la formule $C^6H^3AzO^4$, qui est celle d'une nitroquinone $C^6H^3(AzO^2)O^2$.

La nitroquinone est un corps fusible à 232° et capable de se sublimer à cette température en lames brillantes d'un jaune brun très clair. Elle cristallise avec la plus grande facilité en paillettes éclatantes solubles dans l'alcool ; elle se dissout moins bien dans le chloroforme et pas du tout dans le sulfure de carbone.

La nitroquinone est un corps à fonction acide ; elle se dissout dans les solutions alcalines en brun foncé opaque, et les acides étendus la précipitent inaltérée de cette solution.

L'acide sulfurique, l'acide sulfureux et le sulfhydrate d'ammoniaque la dissolvent sans la décomposer et en donnant des produits dont il est aisé de prévoir la nature, mais qu'il n'entre pas dans mon but d'étudier.

Cette préparation donne de très bons rendements, et il paraît se former bien peu de produits secondaires.

La nitroquinone n'avait pas encore pu être préparée, les essais tentés en vue de sa préparation par nitration de la quinone ayant amené la destruction de celle-ci.

III. — Nitrotoluène.

Après la préparation précédente, il était indiqué d'entreprendre l'oxydation du nitrotoluène $C^6H^4(AzO^2)CH^3$ pour voir si, selon les plus grandes probabilités, il se formerait de l'aldéhyde nitrobenzoïque ou, vu la facile préparation de la nitroquinone, de la nitrotoluquinone.

Le nitrotoluène employé ici a été préparé comme à l'ordinaire et rectifié, mais n'a pas été traité en vue de séparer les trois dérivés nitrés isomériques qui se forment, et parmi lesquels prédomine le métanitrotoluène.

Le mélange des nitrotoluènes est traité exactement comme dans le cas de la nitrobenzine, et les mêmes réactions ont lieu, notamment le dégagement d'acide chlorhydrique.

Le dérivé organochromique qui prend naissance dans cette opération a été suffisamment caractérisé par deux calcinations, vu le parallélisme des deux réactions.

I.	Matière	0^{gr},635
	Oxyde de chrome	0,257
	Chrome	0,177
II.	Matière	0,533
	Oxyde de chrome	0,217
	Chrome	0,148

Trouvé.		
I.	II.	Théorie.
27,87	27,66	27,80

Le dérivé est donc l'homologue supérieur du précédent; il renferme $C^7H^5(AzO^2), 2CrO^2Cl$. En traitant par l'eau

tout le produit de la réaction, il se sépare du nitro-toluène et des sels chromiques *tout à fait exempts d'acide chromique libre ou combiné,* fait sur lequel j'aurai à revenir. Par le traitement indiqué pour la nitrobenzine on arrive à obtenir une solution alcaline brune, d'où, par les acides étendus, on précipite un produit de tous points semblable au précédent.

		gr
I.	Matière	0,221
	Acide carbonique	0,410
	Eau	0,067
II.	Matière	0,252
	Acide carbonique	0,467
	Eau	0,071

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Théorie pour $C^6H^3(AzO^4)O^2CH^3$.
C	50,6	50,33	50,3
H	3,3	3,13	3,0

Le nitrotoluène donne donc, par le chlorure de chromyle, de la *nitrotoluquinone*, ou méthylnitroquinone, et l'on voit que le méthyle a échappé à l'oxydation, en quelque sorte protégé par la présence d'un groupe AzO^4 dans la molécule.

La nitrotoluquinone jouit de propriétés très voisines de celles de la nitroquinone; c'est ainsi qu'elle se dissout dans les mêmes véhicules et fond à 237°. Ses cristaux, identiques quant à la couleur, sont beaucoup plus volumineux et se présentent sous la forme de belles écailles brillantes satinées. Chauffés dans un tube à essai, ils se subliment en lamelles éclatantes ayant l'aspect de l'acide benzoïque, bien que légèrement teintées de brun. Douée de propriétés acides, la nitrotoluquinone se dissout dans les solutions alcalines en brun foncé opaque. A un autre titre, celui de quinone, elle se dissout dans les solutions d'acide sul-

fureux et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, qui la réduisent.

Cette préparation donne de bons rendements. La combinaison

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ AzO^2 \end{cases} 2CrO^2Cl,$$

qui fournit la nitrotoluquinone par l'action des alcalis étendus quand elle est à l'état pur, ne se décompose pas par l'eau avec la même énergie que les combinaisons aldéhydiques ; elle paraît même se dissoudre dans l'eau. Cette solution concentrée est brune, opaque, et les acides en précipitent de la nitrotoluquinone, tandis que les alcalis provoquent la séparation de sesquioxyde de chrome sans que la liqueur renferme de chromate.

Les quinones, qui prennent naissance dans les cas que je viens de passer en revue sont, comme on sait, des dérivés substitués de la série para. Me demandant si une chaîne aromatique déjà substituée dans le sens para n'aurait pas quelque influence particulière, j'ai attaqué de la parabibromobenzine par l'acide chlorochromique ; en me plaçant dans les mêmes conditions qu'avec la nitrobenzine pour tous les traitements, j'ai obtenu une liqueur sodique rouge, qui, évaporée, a laissé déposer de jolis cristaux aiguillés également rouges, possédant toutes les propriétés du *chloranilate de sodium* $C^6Cl^2O^4Na^2$. En outre, ces cristaux, soumis à l'analyse organique, m'ont donné 28,05 pour 100 de carbone, alors que la théorie exige 28,40.

Malgré la substitution primitive, j'ai donc encore obtenu ici une quinone, quelle que soit l'explication à donner d'une réaction secondaire ayant amené ici le remplacement du brome par du chlore, réaction d'accord toutefois avec les propriétés connues de ces métalloïdes au point de vue des déplacements réciproques.

Après ces expériences sur quatre combinaisons de struc-

tures différentes représentant les cas fonctionnels que je voulais étudier, je n'ai fait que des expériences qualitatives sur quelques corps qui n'avaient plus grand intérêt à mes yeux. C'est ainsi qu'en traitant la bromobenzine, corps substitué comparable à la nitrobenzine, j'ai obtenu un corps blanc fusible vers 88° et que je considère comme de la bromoquinone, d'après la similitude des réactions.

La naphtaline et l'anthracène, chaînes aromatiques sans appendices hydrocarbonés, sont attaqués également par le chlorure de chromyle ; on obtient des combinaisons organochromiques qui, par l'eau et les alcalis, donnent des produits quinoniques souvent colorés et en tout cas assez difficiles à isoler.

Théorie de la réaction.

Jusqu'à présent j'ai obtenu des aldéhydes dans l'oxydation des hydrocarbures ; mais, en me plaçant dans des conditions telles que la formation de la caractéristique fonctionnelle de ces corps soit impossible, j'obtiens des quinones, c'est-à-dire des corps appartenant à la fonction *acétone*. Un tel changement dans la nature des produits résultants ne comporte aucune altération importante des formules générales que j'ai données au début de ce Mémoire pour représenter la réaction. Entre les acétones, les aldéhydes et les acides, il n'y a pas d'ailleurs de différence fondamentale ; tous ces corps sont caractérisés par l'existence d'un *carbonyle,* associé, selon sa fonction, à de l'hydrogène, de l'oxhydrile ou un radical carboné, comme le montrent les formules suivantes :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ \left(\begin{array}{c} C{=}O \\ | \\ CH^3 \end{array}\right) \end{array} \qquad \begin{array}{c} OH \\ | \\ \left(\begin{array}{c} C{=}O \\ \| \\ CH^3 \end{array}\right) \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ \left(\begin{array}{c} C{=}O \\ | \\ CH^3 \end{array}\right) \end{array}$$

Aldéhyde acétique.	Acide acétique.	Acétone acétique.
Syn. : *Hydracétyle.*	Syn. : *Oxyacétyle*	Syn. : *Méthylacétyle.*

Donc, tant que l'attaque des hydrocarbures a pu s'effectuer sur un carbone primaire, c'est-à-dire isolé, j'ai obtenu des monoaldéhydes, et ce sont les corps qui ont le plus de tendance à se former; mais, dès que, par suite d'une particularité de constitution, le choix n'a pas été possible, j'ai obtenu des acétones.

Dans les expériences qui précèdent, l'action de la chlorhydrine chromique a porté sur une chaîne phénylique, et, comme sans doute, à cause de la symétrie d'une telle chaîne, on ne connaît pas de monoacétone, il s'est fait une diacétone, la quinone. La formation de monoaldéhydes par un dérivé dichlorochromique laissait jusqu'à présent, et sous forme d'acide chromique libre, un excès d'oxygène disponible, ainsi que je l'ai montré; maintenant qu'une diacétone se produit, tout l'oxygène est consommé. Ainsi se trouve expliquée l'absence d'acide chromique libre dans les liquides où les quinones prennent naissance.

Avant de représenter par une formule de constitution la composition, le dédoublement et les propriétés des combinaisons organochromiques donnant des quinones par l'action de l'eau, je rappellerai que l'hydroquinone isomère de la résorcine et de la pyrocatéchine est un dérivé para, que cette hydroquinone se transforme en quinone avec la plus grande facilité par des réactions modérées, et *vice versa;* la quinone, ainsi qu'on l'admet aujourd'hui, est donc une diacétone para. Cela posé, mon dérivé organochromique $C^6H^4, 2CrO^2Cl$, qui, par la simple action de l'eau alcalisée par de la potasse, donne de la quinone en remplaçant ses groupes CrO^2Cl par de l'oxygène, contient ces groupes dans la position para. Ces considérations, jointes à celles qui m'ont servi à établir les formules précédentes, me permettent de représenter le dérivé chlorochromique de la benzine, que je propose d'appeler *chlorure*

phénylène dichromeux, par la formule

```
                     H   H
                     |   |
O ⟍             ⟋  C = C  ⟍            ⫽ O
Cl - Cr - O - C              C - O - Cr - Cl,
               ⟍⟍ C - C ⫽
                  |   |
                  H   H
```

conduisant à celle de la quinone,

```
      H   H
      |   |
      C = C
     /     \
   OC       CO,
     \     /
      C = C
      |   |
      H   H
```

par une équation calquée sur celle que j'ai écrite pour l'aldéhyde benzoïque :

$$\begin{matrix}\text{O}-\text{CrOCl}\\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{O}-\text{CrOCl}\end{matrix} + 2\,\text{H}^2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{Cr}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O} + \underbrace{\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2}_{\text{Quinone}}.$$

Ici encore le nombre de molécules d'eau exigées par la réaction est en rapport avec celui des groupes carbonyliques; tandis que 1^{mol} d'eau suffisait pour former une monoaldéhyde, 2^{mol} sont nécessaires pour qu'il se fasse une diacétone.

OXYDATION SUR DIVERSES FONCTIONS.

Je n'ai plus maintenant qu'à signaler l'action de l'acide chlorochromique sur d'autres fonctions que les carbures aromatiques. La plupart de ces expériences sont purement qualitatives; elles indiquent seulement le sens des réactions

pour ceux qui voudraient appliquer la méthode que j'ai indiquée à des vues particulières.

I. — Carbures térébiques.

Le térébenthène en solution sulfocarbonique à 10 pour 100 est attaqué par l'acide chlorochromique au même titre. La combinaison qui prend naissance a pour formule $C^{10}H^{16}$, $2\,CrO^2Cl$, répondant au type général. Par l'action de l'eau, elle se transforme en une huile bouillant vers 190°, avec une légère altération. Cette huile présente toutes les propriétés des camphres liquides; elle ne se combine pas au bisulfite de sodium. Je n'ai préparé ce corps qu'en assez faible quantité, et, faute d'avoir trouvé sur une petite dose un moyen de purification suffisant, je ne l'ai pas analysé. D'après les analogies, je le considère comme l'aldéhyde dihydrocuminique ou térébique, terme intermédiaire entre l'aldéhyde cuminique et le camphre :

$C^{10}H^{12}O$, aldéhyde cuminique;
$C^{10}H^{14}O$, aldéhyde térébique;
$C^{10}H^{16}O$, camphre.

Le monochlorhydrate de térébenthène solide en solution sulfocarbonique à 50 pour 100 au moins est attaqué par l'acide chlorochromique au même titre. Comme dans le cas du chlorure de benzyle, il se forme une combinaison du type $C^{10}H^{17}Cl, CrO^2Cl^2$, et l'eau la transforme en un liquide aldéhydique, d'une odeur pénétrante de camphre, dont il doit avoir la composition d'après la formule du dérivé chromique que j'ai analysé.

Toute cette série comporte à elle seule un examen spécial trop étendu pour que j'en aie pu entreprendre l'étude et en faire autre chose qu'une vérification de ma méthode d'oxydation. J'ai constaté que les autres carbures térébiques, tels que les terpilènes, les camphènes et le colophène, donnent des combinaisons chlorochromiques capables de

fournir par l'eau des dérivés camphoaldéhydiques correspondants.

II. — Carbures gras.

Les hydrocarbures gras extraits des pétroles d'Amérique par le fractionnement sont attaqués régulièrement par l'acide chlorochromique.

Dans 1^{lit} d'hydrure d'amyle ou d'hydrure d'hexyle exempt de dissolvant, il convient de mettre environ 50^{gr} d'acide chlorochromique et de laisser la réaction se faire lentement à froid; quand le liquide n'est plus coloré, on ajoute une nouvelle dose de réactif. Si l'on voulait hâter la réaction en chauffant ou en dépassant ces proportions, l'attaque, qui d'abord paraît ne pas avoir lieu, se ferait tout à coup et deviendrait très dangereuse.

Le résultat de cette réaction est une poudre brun chocolat renfermant, comme les corps que j'ai décrits dans la série aromatique, $X, 2CrO^2Cl^2$. Cette poudre est attaquable par l'eau, et donne une huile odorante piquant fortement les yeux et renfermant du chlore. Cette huile peut être considérée aussi bien comme une acétone que comme une aldéhyde chlorée. Dans le cas de l'hydrure d'hexyle, j'ai obtenu une huile bouillant à 135°, présentant la composition d'une monochloracétone et capable de se combiner au bisulfite de sodium. En même temps il s'était formé une petite quantité de chlorure d'hexyle. Quand on chauffe ces combinaisons, elles perdent de l'acide chlorhydrique, exactement comme le font celles de la série aromatique. Mais cette perte de gaz se fait déjà à 100° et se termine rarement sans donner lieu à une sorte d'explosion.

Dans le groupe amylique, qu'on s'adresse à l'hydrure d'amyle du pétrole ou bien au chlorure d'amyle inactif de l'alcool amylique, les choses se passent de la même façon et le résultat final est un corps aldéhydique paraissant identique.

Ne pouvant entreprendre l'étude de la série des carbures gras, qui tous se combinent à l'acide chlorochromique, je signale seulement les faits qui généralisent ma réaction en montrant ici encore la formation de dérivés organochromiques, bien que ceux-ci soient moins stables, et leur transformation par l'eau en dérivés aldéhydiques capables de s'unir au bisulfite sodique.

III. — Anéthol.

L'acide chlorochromique est susceptible d'agir sur la plupart des corps organiques, et, malgré les caractéristiques de fonction qui compliquent la structure de la molécule, l'hydrocarbure fondamental est attaqué.

L'anéthol est représenté dans les Traités par la formule

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2-CH=CH^2 \\ O-CH^3. \end{cases}$$

Oxydée par CrO^2Cl^2 en solution sulfocarbonique à 10 pour 100, cette molécule forme une combinaison avec le réactif et, par le traitement ultérieur, fournit en abondance de l'aldéhyde anisique

$$C^6H^4 \begin{cases} COH \\ OCH^3. \end{cases}$$

Ici une partie de la chaîne acrylique est enlevée.

IV. — Dérivés hydroxylés. Phénol.

Les corps oxhydrilés, en général, ne donnent pas de résultats satisfaisants avec l'anhydride chlorochromique. Le groupe caractéristique de ces corps (OH) paraît agir comme l'eau pour détruire cet anhydride en donnant naissance aux acides chromique et chlorhydrique. Dès lors on n'a pas de combinaison organochromique définie.

Dans le cas du phénol, où l'oxhydrile paraît plus éner-

giquement retenu, il se forme une combinaison organo-chromique brune, qui, décomposée par l'eau alcalisée, cède à celle-ci un dérivé pulvérulent amorphe assez abondant, donnant par oxydation de la quinone.

L'analyse de ce produit conduit à la formule

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH\,HO \diagdown \\ \diagdown \quad O \quad \diagup \end{matrix} C^6H^4$$

d'un premier éther de l'hydroquinone.

Ce corps peut donc prendre place dans le Chapitre que j'ai consacré aux quinones.

V. — Acides.

Le chlorure de chromyle ne donne pas de bons résultats avec les acides organiques.

L'acide benzoïque présente une résistance considérable à la combinaison, qui ne s'effectue pas même dans l'acide chlorochromique bouillant. Si l'on chauffe en tubes scellés, ceux-ci, arrivés à la température de 180°, éclatent avec fracas.

Les acides gras élevés dans la série réagissent sur l'acide chlorochromique, avec dégagement d'acide chlorhydrique, en donnant des corps d'un vert jaune, d'où l'eau régénère l'acide gras primitif inaltéré. Ce sont des combinaisons d'oxyde de chrome avec l'acide gras et de l'acide chromique.

L'acide acétique monohydraté est difficilement attaqué par l'acide chlorochromique. Cette attaque a lieu au bout d'un certain temps, et mieux en vase clos à 100°. Quand on ouvre les tubes où la réaction s'est effectuée, il se dégage de fortes quantités de *chlore* pur. On voit, d'après cette expérience, qu'en employant l'acide acétique comme dissolvant dans les réactions à l'acide chlorochromique, on s'expose à méconnaître les réactions principales et à n'ob-

tenir que des dérivés chlorés par réaction secondaire. Si l'on joint à cela, non pas la formation des dérivés organochromiques que j'ai décrits, mais bien celle d'acétochromate de chrome, on verra que l'acétyle peut aussi entrer en jeu et compliquer d'autant l'ensemble des résultats : c'est ce que j'ai montré à propos de l'aldéhyde benzoïque et des recherches de Carstanjen.

Le liquide acétique restant après le départ du chlore est vert foncé par réflexion, vert jaunâtre par transparence; il cristallise facilement en aiguilles et renferme de l'oxyde de chrome, de l'acide chromique et de l'acide acétique. A 100° il perd 13 pour 100 d'eau de cristallisation et renferme avant dessiccation 20,8 pour 100 de carbone et 4,20 pour 100 d'hydrogène.

Ce sel répond à la formule

$$Cr^2O^7, 2[Cr^2(C^2H^3O^2)^6], 8H^2O.$$

CONCLUSIONS.

Sans préjuger aucunement de la fonction des corps qui pourraient se former, j'ai commencé l'étude de l'action de l'acide chlorochromique sur les substances organiques. J'ai pris des types de fonction chimique et j'ai observé. Bientôt les résultats obtenus m'ont permis de transformer, de systématiser mes idées. Au lieu de m'efforcer d'obtenir des corps nouveaux nombreux, j'ai cherché à connaître le mécanisme d'une réaction, à la généraliser, et, obtenant toujours avec l'acide chlorochromique des corps de la même fonction, par un processus toujours identique, j'ai tâché d'augmenter d'une unité le nombre malheureusement restreint de ces réactifs généraux qui, comme le chlorure de phosphore, dont l'emploi a été indiqué par Gerhardt et mon maître M. Cahours, peuvent attaquer un point déterminé des molécules organiques, et, dès lors, sont comme un outil dans la main du chimiste.

M'aidant des formules schématiques, et m'appuyant sur la tétratomicité du carbone et du chrome, j'ai pu représenter mes réactions et leur mécanisme propre par des constructions permettant de les généraliser, de les mieux comprendre, et ainsi de s'en servir pour aller en avant.

L'acide chlorochromique transforme les groupes méthyles en rapport avec un noyau aromatique en groupe caractéristique des aldéhydes et permet de faire la synthèse de ces dernières en partant directement d'un hydrocarbure. Attaquant les noyaux aromatiques eux-mêmes, il donne naissance à des quinones.

Toutes ces transformations se font en passant par une combinaison organochromique, de composition et de constitution définies. Ce sont là les résultats principaux de ce travail.

Les recherches que j'ai poursuivies dans ce sens ont amené la découverte de nombreuses combinaisons organochromiques nouvelles, appartenant à une série nouvelle de dérivés substitués représentée par la formule générale

$$X, 2CrO^2Cl^2,$$

dans laquelle X représente un hydrocarbure aromatique.

C'est par l'action de l'eau que ces combinaisons fournissent des aldéhydes ou des quinones.

Parmi les composés appartenant à ces fonctions se trouvent les nitroquinones, qui n'avaient pas encore pu être préparées, et des aldéhydes inconnues jusqu'à ce jour: telles sont les aldéhydes isocuminique, térécuminique, phénéthylacétique, phénylacétique et hydrocinnamique. D'autres dérivés déjà connus ont été reproduits par cette méthode : ce sont la quinone, la quinhydrone, l'acide chloranilique, les aldéhydes benzoïque, métaxylique et anisique.

REMARQUES SUR LES SACCHAROSES;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai vu avec un très vif intérêt la belle substance découverte par notre confrère M. Peligot, dans la réaction de la chaux sur le glucose ([1]). Les réactions générales et la forme cristalline de cette substance présentent avec celles du tréhalose des ressemblances dignes d'être signalées.

Non seulement les deux principes cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal droit; mais l'angle fondamental de la saccharine, $mm_1 = 111°,16$, mesuré par M. Des Cloizeaux, est le même que l'angle fondamental du tréhalose, $MM_1 = 111°,31$, d'après mes anciennes mesures (ce Recueil, 3e série, t. LV, p. 276). Le rapport même des axes correspondants est très sensiblement 7 : 4. Le tréhalose est d'ailleurs hydraté et la saccharine anhydre.

Ces rapprochements traduisent-ils réellement l'analogie de fonction chimique des deux matières, conformément aux anciennes idées de Laurent sur l'hémimorphisme? ou bien résultent-ils de quelque limite théorique dans le nombre des formes cristallines possibles? ou bien sont-ils purement fortuits? C'est ce que je ne prétends pas décider.

Le tréhalose se rapproche encore de la saccharine par ce qu'il est plus stable que les autres saccharoses. Il résiste à une température de 200°, et l'acide sulfurique étendu ne le change en glucose, même à 100°, qu'au bout de plusieurs heures. Cependant il n'atteint pas la stabilité de la saccharine, qui est volatile et résiste à l'acide concentré (Peligot).

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 918.

Ces degrés inégaux de résistance des saccharoses à l'action modificatrice de l'acide sulfurique méritent d'être rappelés. En effet, si le sucre de canne et le mélitose sont modifiés presque instantanément à chaud par cet acide, il n'en est de même ni du mélézitose, ni du tréhalose, ni du sucre de lait. La résistance du sucre de lait, en particulier, n'a peut-être pas été suffisamment appréciée par M. Demole dans les expériences que ce savant a récemment publiées sur la régénération de cette substance au moyen des produits de sa modification par les acides. Il eût fallu, je crois, établir d'une façon certaine que la modification était totale et que le sucre de lait retrouvé à la fin ne préexistait pas dans le sirop desséché, matière première des essais. Voici vingt ans que la théorie des saccharoses, présentée pour la première fois, ainsi que le nom de *saccharose* lui-même, dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* (1), et acceptée aujourd'hui de la plupart des chimistes, a prévu la synthèse de cette classe de composés, et qu'elle en a formulé le principe. Mais la probabilité de cette synthèse ne doit ni effacer le mérite de celui qui réussira à la démontrer, ni faire négliger les difficultés de la démonstration; difficultés inhérentes à toutes les recherches synthétiques qui prennent comme point de départ les produits de la métamorphose de la substance même que l'on cherche à former.

---

(1) Voir aussi mes *Leçons sur les sucres, professées devant la Société chimique de Paris en* 1862, p. 276, et mes remarques *Sur la constitution des saccharoses isomères* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 437.

SUR LES MATIÈRES CONTENUES DANS LE FRUIT DU CAFÉIER;

PAR M. BOUSSINGAULT.

La baie ou cerise du caféier a la grosseur d'une merise; à l'état de maturité elle est rouge; sa pulpe, jaunâtre, possède une saveur légèrement sucrée. Chaque fruit renferme deux coques ellipsoïdes, presque rondes, planes d'un côté, accolées par leurs faces aplaties et enveloppées de deux minces tuniques. L'épaisseur de la pulpe comprise entre l'épiderme et la graine est très faible; on en jugera par les dimensions prises sur une cerise de forme à peu près ovoïde: grand axe, $0^m,015$ à $0^m,016$; petit axe, $0^m,012$. L'épaisseur de la couche charnue a varié de $0^m,002$ à $0^m,003$.

Dans les plantations du Venezuela, lorsque je les visitai, on dégageait les graines de café du fruit en désagrégeant la pulpe. A cet effet, les fruits étaient étendus sur une aire légèrement inclinée. La fermentation avait lieu presque immédiatement en répandant une odeur vineuse. Le suc fermenté s'écoulait ou se desséchait. Après quelques jours d'insolation, les fruits secs étaient soumis à deux triturations : la première pour obtenir le grain, la seconde à l'effet d'en briser l'enveloppe coriace pour le décortiquer.

Dans mes notes, je lis que 1^{hlit} de cerises rend de 35^{kg} à 40^{kg} de café marchand.

Durant mon séjour dans les vallées d'Aragua, à Maracay, j'avais reconnu dans le fruit du caféier plusieurs sucres, dont il restait à spécifier la nature; mais les moyens dont je disposais et aussi l'état de nos connaissances ne me permirent pas alors de continuer des recherches qui seraient restées inachevées, si, à ma prière, l'empereur du Brésil, auquel on ne s'adresse jamais en vain lorsqu'il s'agit de l'intérêt des sciences, ne m'eût fait parvenir, par l'inter-

médiaire de notre éminent et regretté confrère le général Morin, des cerises de caféier mises dans l'alcool immédiatement après la cueillette. Ces fruits parvinrent au Conservatoire des Arts et Métiers en septembre 1879.

De l'une des dames-jeannes on retira :

A. Alcool dans lequel les fruits avaient séjourné. $6^{kg},400$
B. Fruits imbibés d'alcool .... $9^{kg},030$

A. L'alcool A, d'une teinte ambrée, d'une saveur légèrement sucrée, laissant un arrière-goût amer, ayant une réaction acide, a été distillé dans le vide jusqu'à réduction au volume de 1^{lit}. C'est dans ce résidu de la distillation qu'on a dosé les matières sucrées que l'alcool avait dissoutes, après un traitement préalable par le sous-acétate de plomb. Le liquide, débarrassé du plomb introduit en excès, fut amené à consistance sirupeuse ; le sirop, placé dans le vide sec, se prit, en vingt-quatre heures, en une masse cristalline. Les cristaux obtenus par expression, puis purifiés par cristallisation dans l'alcool, présentaient un assemblage d'aiguilles déliées, incolores, d'une saveur fraîche et peu sucrée. Ces cristaux, ne possédant pas de pouvoir rotatoire, entraient en fusion à la température de 166°. Ce sont là les caractères de la mannite qui existerait dans les cerises du caféier mêlée à du sucre interverti et à du saccharose, dont on a déterminé les quantités.

B. Les cerises imbibées d'alcool, pesant $9^{kg},030$ mises à l'étuve, ont été réduites au poids de $3^{kg},800$; on y a dosé les sucres et la mannite.

Voici les résultats des dosages :

	A. Dans l'alcool.	B. Dans les $3^{kg},800$ de cerises sèches.	Total.
	gr	gr	gr
Mannite............	72,0	20,0	92,0
Sucre interverti......	233,3	131,1	364,4
Sucre de canne.......	65,9	32,7	98,6

En restituant aux cerises sorties de l'étuve, pesant 3800gr, les matières sucrées que l'alcool A avait enlevées, 371gr,2, on a, pour le poids des cerises sèches, environ 4171gr,2.

Pour 100 de cerises séchées à l'étuve, dans l'état où elles sont parvenues à Paris, on aurait :

Mannite	2,21
Sucre interverti	8,73
Sucre de canne	2,37
Substances indéterminées	86,69
	100,00

Dans les matières indéterminées se trouvaient la pulpe privée de substances solubles et les graines avec leurs tuniques cartilagineuses (endocarpe). On a constaté en outre, dans les solutions alcooliques, de l'acide malique et de la caféine.

Les cerises desséchées à l'étuve ont donné pour 100 : graines nettes	47,93
Des cerises retirées d'une autre dame-jeanne	47,81

Une dessiccation que je fis sur des cerises fraîches, cueillies sur un caféier du Venezuela, a produit pour 100 :

Graines non décortiquées	33,4	
Pulpe sèche	5,6	Pulpe humide, 66,6.
Eau par différence	61,0	
	100,0	

De Humboldt, considérant la promptitude avec laquelle la cerise du caféier fermente et la masse énorme de substances organiques fournies par des plantations de cent mille arbustes, était étonné qu'on n'eût jamais pensé à en retirer de l'alcool ([1]). Je ne saurais partager l'étonnement du célèbre voyageur, et je doute que la distillation des baies

([1]) De Humboldt, *Voyages aux régions équinoxiales*, t. V, p. 86.

du caféier soit lucrative; je la crois même difficilement praticable. D'abord cette cerise, l'analyse l'indique, est relativement pauvre en pulpe sucrée, si on la compare à la cerise ordinaire, à la merise et autres fruits à noyau avec lesquels, en Europe, on prépare des liquides alcooliques. Ainsi, tandis que la cerise du caféier ne renferme pas au delà de 66 pour 100 de pulpe:

La cerise ordinaire en contient.......	90
La prune à *quetchenwasser*..........	95

J'ajouterai que, pour faire fermenter le fruit du caféier, il faudrait recourir aux procédés suivis dans la préparation du kirschenwasser, du quetchenwasser : opérer en vases clos et soumettre à la distillation dans un espace de temps fort limité la totalité de la masse fermentée, graines comprises. Or, il est douteux qu'après une coction dans l'alambic les graines de café ne perdent pas de leur qualité. Il convient, d'ailleurs, de remarquer qu'en présence de la culture de la canne, ce grand producteur de sucre et par conséquent d'alcool, il n'y a réellement aucune raison pour distiller le fruit du caféier, ne donnant, ainsi que je m'en suis assuré, qu'une eau-de-vie sans ces parfums qui font coter si haut au-dessus du prix de l'alcool ordinaire les alcools de merises, de mirabelles, de quetchen. Au reste, il n'est pas exact d'affirmer qu'on n'ait pas tenté d'obtenir un liquide alcoolique du fruit du caféier. On lit, en effet, dans les *Mémoires de l'Académie des Inscriptions,* que « les habitants de l'Arabie prennent la peau qui enveloppe la graine et la préparent comme le raisin ; ils en font une boisson pour se rafraîchir pendant l'été. Cette liqueur vineuse semble posséder toutes les propriétés excitantes que l'on apprécie dans le café (1). »

Dans cette préparation, on fait fermenter la pulpe après

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Inscriptions* (*Histoire*), t. XXII, p. 28.

en avoir extrait la graine, qui ne saurait, par conséquent, subir aucune altération; quant au vin de café, il est naturel qu'il ait, à un certain degré, la faculté excitante de l'infusion, puisque la cerise cède, comme on l'a vu, de la caféine à l'alcool, et que des principes fixes de la pulpe restent dans le liquide après la fermentation, qui ne détruit que les matières sucrées.

SUR L'ETAT D'ÉQUILIBRE QUE PREND, AU POINT DE VUE DE SA CONCENTRATION, UNE DISSOLUTION SALINE PRIMITIVEMENT HOMOGÈNE DONT DEUX PARTIES SONT PORTÉES A DES TEMPÉRATURES DIFFÉRENTES;

PAR M. CHARLES SORET (1).

DEUXIÈME NOTE.

J'ai signalé dans une précédente Note que, lorsque deux parties d'une même dissolution saline sont maintenues à des températures différentes, il se produit entre elles un phénomène de diffusion par suite duquel la concentration tend à augmenter dans la partie froide aux dépens de la partie chaude.

Je donne ici les résultats de quelques nouvelles recherches sur le même sujet, exécutées de la même manière que les premières et avec les mêmes appareils. Sans entrer de nouveau dans des détails expérimentaux déjà publiés, je me borne à rappeler que les dissolutions étaient placées dans des tubes de verre verticaux, chauffés à leur partie supérieure et refroidis à leur partie inférieure (2). Après

(1) Voyez *Archives*, 15 juillet 1879, t. II, p. 48.

(2) J'ai dû renoncer à employer les tubes en U dont je m'étais aussi

un temps suffisamment long, ces tubes étaient ouverts et les différentes portions du liquide étaient recueillies et analysées séparément.

J'ai fait trois séries d'expériences, portant sur les chlorures isomorphes de potassium, de sodium et de lithium. Dans chaque série, quatre tubes remplis de dissolutions d'un même sel à des concentrations différentes ont été chauffés simultanément pendant cinquante à cinquante-six jours, la partie supérieure étant maintenue à 80° et la partie inférieure à 20°. En vidant ensuite les tubes, j'ai apporté un soin particulier à partager le liquide qui s'écoulait en portions aussi égales que possible.

Les chiffres ci-dessous donnent en centièmes les poids de sel contenus dans l'unité de poids des différents liquides. Chacun d'eux est la moyenne de trois dosages concordant à quelques cent-millièmes près.

Tableau I. — *Chlorure de potassium; 50 jours.*

Partie chaude C.	Partie moyenne.	Partie froide F.	Différence F — C.	$\frac{F-C}{F}$.
23,191	24,609	24,885	1,694	0,0680
16,712	17,435	17,937	1,225	0,0684
11,846	12,417	12,522	0,676	0,0541
9,827	10,371	10,540	0,713	0,0679

Si nous laissons de côté la troisième ligne de ce Tableau, qui est probablement inexacte, nous voyons que le rapport $\frac{F-C}{F}$ est sensiblement constant et égal à 0,068.

Pour le chlorure de sodium, ce rapport, sans être aussi fixe, ne s'éloigne cependant pas beaucoup d'une valeur moyenne égale à 0,051 environ. Il faut noter que le par-

servi précédemment, et qui, par suite sans doute de la distribution irrégulière de leur température et des courants intérieurs qui pouvaient en résulter, ne m'ont pas donné des chiffres suffisamment concordants.

tage des liquides lors de l'ouverture des tubes a en général moins bien réussi pour le chlorure de sodium, de sorte que les chiffres que j'ai obtenus ne sont peut-être pas aussi comparables pour ce dernier sel que pour celui de potassium.

TABLEAU II. — *Chlorure de sodium; 56 jours.*

Partie chaude C.	Partie moyenne.	Partie froide F.	Différence F — C.	$\frac{F-C}{F}$.
20,536		21,654	1,118	0,0517
16,733		17,696	0,963	0,0544
10,781	11,196	11,446	0,665	0,0583
5,849	6,003	6,097	0,248	0,0407

La quantité F — C est, dans un même sel, proportionnelle au coefficient que j'avais appelé $\frac{\beta_1}{\rho_1^2}$ dans mon premier travail. On voit que ce coefficient varie à peu près comme la concentration du liquide.

Si l'on compare ces résultats à ceux que j'avais obtenus précédemment, on reconnaît que la diffusion s'opère avec une grande lenteur : dans mes premières expériences, les dissolutions étaient encore loin d'avoir atteint leur état d'équilibre au bout de vingt-trois jours ([1]). L'avaient-elles atteint cette fois-ci, au bout de cinquante ou cinquante-six jours, c'est ce dont je n'ai pu m'assurer directement, mes appareils n'étant pas disposés de manière à chauffer simultanément un nombre de tubes suffisant pour que je pusse en consacrer quelques-uns à des études sur la durée du phénomène. Toutefois, l'espèce de loi approximative à

([1]) Un tube contenant du chlorure de sodium m'avait donné au bout de vingt-trois jours :

Partie froide	21,423
» chaude	20,547
Différence	0,876

laquelle nous arrivons semblerait indiquer que l'état d'équilibre a été à peu près atteint.

Quant au chlorure de lithium, mes résultats sont beaucoup moins nets. Tout en accusant clairement le phénomène général de transport du sel de la partie chaude à la partie froide, ils ne permettent de reconnaître aucune loi analogue à ce qui semble se passer pour les chlorures de sodium et de potassium. Les dosages effectués à l'état de sulfate se sont trouvés en général peu concordants, sans doute parce que je n'avais pas encore acquis l'habitude de ce procédé, nécessaire pour obtenir des chiffres très exacts en opérant sur d'aussi faibles quantités de matière.

Quoi qu'il en soit, je donne ici, sous toutes réserves, les nombres qui me paraissent les plus probables après discussion des différentes analyses ([1]).

Un des quatre tubes placés en même temps s'était cassé pendant la durée de l'expérience.

Tableau III. — *Chlorure de lithium; 56 jours.*

Partie chaude C.	Partie moyenne.	Partie froide F.	Différence F — C.	$\frac{F-C}{F}$.
21,848	21,844	22,129	0,281	0,0127
12,977	12,983	13,003	0,026	0,0020
5,243		5,256	0,013	0,0025

([1]) Depuis la publication de cette Note dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles*, j'ai obtenu quelques nouveaux résultats analogues. Le plus remarquable se rapporte au sulfate de cuivre. En admettant que ce sel existe dans sa dissolution à l'état d'hydrate $CuOSO^3 + 5HO$, je trouve les chiffres suivants, pour les mêmes températures extrêmes :

$CuOSO^3 + 5HO$........... 56 jours.

Partie chaude C.	Partie froide F.	Différence F — C.	$\frac{F-C}{F}$.
14,039	17,332	3,293	0,190
23,871	29,867	5,996	0,201

Les différences sont donc environ cinq fois plus fortes que pour le chlo-

En résumé, il ressort de mes recherches que :

1° Pour tous les sels que j'ai étudiés, savoir l'azotate de potasse et les chlorures de potassium, de sodium et de lithium, la concentration de la partie chauffée diminue, tandis que celle de la partie froide augmente.

2° La différence qui s'établit croît avec la concentration primitive du liquide.

3° Dans la série des chlorures alcalins, la différence est d'autant plus grande pour une même concentration absolue que le poids moléculaire du sel est plus élevé.

4° Les chiffres obtenus pour NaCl et KCl sembleraient indiquer que, pour un même sel, la différence croît à peu près proportionnellement à la concentration primitive.

Ces résultats d'un travail de plusieurs mois sont bien imparfaits encore et bien peu nombreux. Il serait difficile qu'il en fût autrement, eu égard à la durée considérable de chacune de mes expériences et aux difficultés que je devais inévitablement rencontrer en cherchant à maintenir sans aucune interruption, pendant plusieurs semaines, des températures constantes dans mon appareil, puis à vider les tubes en laissant séparées les différentes portions des liquides qu'ils contenaient et qu'une faible secousse aurait suffi pour mêler, puis enfin à effectuer sur de faibles quantités de liquide des analyses exactes à quelques cent-millièmes près.

---

rure de sodium, à concentration égale; elles sont ici encore sensiblement proportionnelles à la concentration primitive.

Une expérience comparative a été faite avec des tubes identiques et remplis des mêmes solutions; je les ai suspendus verticalement sans chauffer leurs parties supérieures, et en les ouvrant au bout de cinquante-six jours; je n'ai trouvé entre les parties extrêmes qu'une très faible différence de concentration, différence qui est en sens inverse de celle qui s'est produite dans les tubes chauffés, et qui, d'ailleurs, ne dépasse pas l'ordre des erreurs possibles dans les dosages. C. S.

ACTION ULTIME DU BROME SUR L'ACIDE MALONIQUE : BROMOFORME;

PAR M. EDME BOURGOIN.

Les premiers termes de la série des acides bibasiques à $8^{éq}$ d'oxygène donnent, sous l'influence du brome, des produits ultimes dont la nature est en rapport avec la complication moléculaire, c'est-à-dire avec les quantités de carbone et d'hydrogène que ces acides renferment dans leur molécule.

Dans un Mémoire publié en 1847 [1], M. Cahours a vu que les oxalates alcalins, traités par le brome, se scindent en acide carbonique et en bromure alcalin.

J'ai constaté que, lorsque l'on fait réagir le brome sur une solution concentrée d'acide oxalique, il se manifeste une vive effervescence, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide bromhydrique :

$$C^4H^2O^8 + Br^2 = 2HBr + 2C^2O^4.$$

D'autre part, indépendamment de la substitution directe du brome à l'hydrogène dans l'acide succinique, ce qui donne naissance aux acides mono, bi et tribromosuccinique, j'ai démontré que le brome détermine finalement la formation d'un corps cristallisé nouveau, l'hydrure d'éthylène tétrabromé ou éthane tétrabromé, isomérique avec le perbromure d'acétylène et le bromure d'éthylène bibromé :

$$C^8H^6O^8 + 4Br^2 = 4HBr + 2C^2O^4 + C^4H^2Br^4.$$

L'acide malonique, qui vient se placer par sa composi-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 484.

tion entre les acides oxalique et succinique, donne lieu à une réaction analogue sous l'influence du brome.

Pensant d'abord que le brome formerait du perbromure de carbone d'après l'équation suivante,

$$C^6H^4O^8 + 4Br^2 = 4HBr + 2C^2O^4 + C^2Br^4,$$

j'ai chauffé en vase clos le mélange suivant :

Acide malonique........	5^{gr}
Brome..................	10^{cc}
Eau....................	12^{cc}

L'attaque paraît facile au début, car elle commence déjà à la température ordinaire : le liquide s'échauffe spontanément, et, vers 50° à 60°, il se dégage de l'acide carbonique. En portant la température à 120°, même après dix-huit heures, la réaction est loin d'être complète. Le liquide ayant été ensuite maintenu pendant le même laps de temps à 145°, il s'est formé dans chaque tube deux couches distinctes :

1° Une couche supérieure, aqueuse, contenant un excès de brome qui n'entre pas en réaction;

2° Une couche inférieure, dense, douée d'une odeur éthérée.

A l'ouverture des tubes, il s'est dégagé de l'acide carbonique en abondance et de l'acide bromhydrique.

Le même résultat est obtenu plus rapidement en chauffant à 160°, pendant six heures seulement, le mélange suivant :

Acide malonique...... ..	$5^{gr},2$
Brome............ ...	8^{cc}
Eau................	12^{cc}

L'eau mère, par une légère concentration, abandonne une petite quantité d'un acide bromé, bien cristallisé, qui répond à la formule de l'acide tribromacétique, comme l'indiquent les dosages suivants :

1° 0,560 ont donné, par la méthode de Carius, 1,051 de bromure d'argent, soit 80 pour 100 de brome. La théorie exige 80,8.

2° $1^{éq}$ ($SHO^4 = 49$) exigeant 49914^{div} d'eau de baryte, 0,855 d'acide bromé en ont exigé 143^{div}.

D'où l'on déduit, pour l'équivalent,

$$\frac{49914 \times 0,855}{143} = 296,6.$$

0,2924 (SHO^4) exigeant pour la saturation $267,5^{div}$, 0,606 d'acide bromé ont exigé $91^{div},5$, ce qui donne, pour l'équivalent,

$$\frac{277,5 \times 49 \times 0,606}{91,5 \times 0,2924} = 296,9.$$

La formule $C^4HBr^3O^4$ exige 297.

D'ailleurs cet acide fond à 135°, comme celui qui a été obtenu par Gal en traitant par l'eau le bromure d'acétyle tribromé.

Le liquide dense qui s'est déposé au fond des tubes, après lavage avec une dissolution étendue de potasse caustique, est incolore, d'une odeur éthérée, agréable, rappelant celle du chloroforme ; sa saveur est chaude et sucrée. Il se solidifie à quelques degrés au-dessous de 0° et passe entièrement à la distillation à 150°-152°. Il possède, en un mot, les propriétés et la composition du bromoforme.

0,497 ont donné 1,110 de bromure d'argent, ce qui correspond à 94,9 de brome. La formule C^2HBr^3 exige 94,86.

La facilité avec laquelle l'acide carbonique prend naissance aux dépens de l'acide malonique pouvait faire croire que ce dernier est d'abord attaqué par le brome et transformé en acide acétique, que celui-ci donne ensuite de l'acide acétique tribromé qui se dédouble à son tour en acide carbonique et en bromoforme. Cette filiation ne s'est pas vérifiée.

A la vérité, lorsque l'on chauffe, au bain d'eau seulement, de l'acide malonique, du brome et de l'eau, il se forme une petite quantité d'acide acétique que l'on peut isoler par distillation, ce qui rend compte de la présence ultérieure d'un peu d'acide bromacétique; mais, lorsque l'on substitue l'acide acétique à l'acide malonique et que l'on chauffe le mélange suivant :

Acide acétique	4^{gr}
Brome..............	$10^{cc},7$
Eau....................	12^{cc}

le tout reste limpide, même après six heures de chauffe à la température de 160°.

Toutefois, en maintenant encore la température pendant plusieurs heures à 170°, on observe la formation de quelques gouttelettes de bromoforme, avec production d'une petite quantité d'acide carbonique. A cette haute température, un peu d'acide tribromé se décompose sans doute conformément à l'équation suivante :

$$C^4HBr^3O^4 = C^2O^4 + C^2HBr^3,$$

mais cette production de bromoforme par l'acide acétique n'est nullement comparable à celle que donne l'acide malonique.

Il faut donc conclure de ces faits que l'acide malonique, en majeure partie du moins, est attaqué par le brome avec formation d'acides bromés peu stables dans les conditions de l'expérience, de telle sorte que la réaction finale est exprimée par l'équation suivante,

$$C^6H^4O^8 + 3Br^2 = 2C^2O^4 + 3HBr + C^2HBr^3,$$

réaction comparable à celle qui fournit l'éthane tétrabromé au moyen de l'acide succinique.

FORMES VIBRATOIRES DES PELLICULES CIRCULAIRES DE LIQUIDE SAPO-SACCHARIQUE;

PAR M. C. DECHARME,
Docteur ès sciences,
Ancien Professeur de Physique à l'École supérieure des Sciences et au Lycée d'Angers.

Dans un Mémoire précédent ([1]) j'ai exposé les relations générales qui existent entre les diamètres des *bulles de liquide glycérique*, leurs vitesses de vibration et les nombres de nodales correspondants.

Depuis, j'ai cherché à découvrir des lois analogues pour les diverses figures pelliculaires que l'on peut produire avec ce liquide ou ses congénères. C'est le résultat de ces recherches que je vais faire connaître, en ce qui concerne seulement les *pellicules circulaires*.

Donnons d'abord une première idée du phénomène à observer. Lorsqu'au moyen d'un liquide pompholygène (liquide glycérique, saposaccharique ou autre) ([2]) et avec un cadre circulaire de $0^m,15$ à $0^m,20$ de diamètre on a obtenu une pellicule plane, si l'on fait résonner près d'elle une plaque, un timbre, ou si l'on approche de son centre une tige vibrante, soit à petite distance, soit au contact, à l'aide d'un appendice adapté à son extrémité, on verra se produire sur la pellicule des *ondes* et des *nodales concentriques*, très nettes quand les circonstances

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII, p. 398 (novembre 1879): *Formes vibratoires des bulles de liquide glycérique*.

([2]) Je me suis servi, dans ces expériences, d'une eau de savon additionnée de sucre, sans glycérine, d'après la formule donnée par M. Terquem (eau 100, savon 1, sucre 40), et que j'appelle, par abréviation, *saposaccharique*. Elle n'est pas désagréable à employer, comme le liquide glycérique; elle est très facile à préparer et donne des pellicules suffisamment durables pour les expériences que j'avais en vue.

sont favorables, et d'autant plus nombreuses que le mouvement vibratoire du moteur sera plus rapide, phénomène analogue à celui des *bulles* et que j'ai décrit précédemment.

Je me propose de trouver les relations qui peuvent exister entre les divers éléments de la question : diamètres des pellicules, nombres et positions des nodales, longueurs de tige vibrante correspondantes.

La première question qui dans cette étude se présente naturellement à l'esprit est celle-ci : quel moyen faut-il employer pour faire vibrer les pellicules savonneuses? c'est-à-dire quel est le meilleur mode d'excitation de ces lames minces, celui qui peut produire de la façon la plus simple des vibrations amples, des zones et des nodales nettement accentuées et faciles à observer? Ici c'est à l'expérience qu'il faut en appeler.

1° Elle nous montre d'abord qu'une pellicule peut, comme une membrane, vibrer sous l'*influence* d'un son voisin, produit soit par un tuyau d'orgue, soit par un timbre, un diapason, une plaque, une lame, etc. Et même, il n'est pas nécessaire que les vibrations du moteur soient assez rapides pour rendre un son; la pellicule obéit également aux oscillations très lentes qu'on peut suivre du regard. On comprend cette facilité d'adaptation à tous les rythmes de l'excitateur, par l'extrême minceur de la pellicule et sa parfaite élasticité.

Sous ce rapport, une pellicule circulaire peut rivaliser avec toutes les plaques ou toutes les membranes, depuis la plus petite jusqu'à la plus grande, depuis la plus mince jusqu'à la plus épaisse; elle peut présenter une ou deux nodales seulement ou montrer des centaines de rides presque imperceptibles; elle peut donner des figures simples, des nodales circulaires nettes et régulières, ou des lignes festonnées et des formes variées à l'infini.

2° La pellicule peut recevoir, *par communication*, des

vibrations tangentielles, en fixant au cadre qui la porte une tige ou une corde que l'on fait vibrer longitudinalement ou transversalement.

3° Elle peut aussi prendre le mouvement synchrone d'un corps vibrant mis *en contact* direct avec elle, en un de ses points, son centre, par exemple.

4° Enfin, le *mouvement oscillatoire du cadre* qui porte la pellicule, mouvement parallèle ou perpendiculaire à son plan, ou s'effectuant autour d'un diamètre ou d'un point de sa circonférence, est capable de produire sur la lame mince des ondes et des nodales.

Examinons maintenant la valeur comparative de ces divers procédés d'excitation de la pellicule. Le dernier mode, qui a quelque analogie avec celui qu'on a employé pour les bulles, n'est pas applicable ici, à cause du poids du cadre, poids relativement considérable et qui varie d'ailleurs avec le diamètre de ce support. Toutefois, ce moyen pourrait être utilisé dans le cas où l'on disposerait d'un appareil moteur donnant un nombre de vibrations variable à volonté et susceptible d'être exactement évalué dans toutes les expériences. Mais il est préférable d'intervertir l'ordre des choses, c'est-à-dire de faire vibrer la pellicule en conservant la fixité du cadre.

D'autre part, laissant de côté le mode d'excitations tangentielles, qui trouvera son application plus spécialement dans l'étude des pellicules carrées ou rectangulaires, il reste à choisir entre le procédé *par influence* et celui du *contact direct*.

En employant, comme pour les bulles, une lame d'acier à l'extrémité de laquelle on adapte, au moyen de cire molle, un verre de montre de $0^{m},02$ ou $0^{m},03$ de diamètre et faisant vibrer cette tige à la distance de $0^{m},01$ ou $0^{m},02$ de la pellicule, c'est-à-dire de manière qu'il ne puisse y avoir contact, on peut mettre celle-ci en vibration *par influence*. La lame savonneuse suivra tous les mouvements

de la tige d'acier et laissera voir à sa surface des zones et des nodales plus ou moins nombreuses.

En plaçant la tige avec son verre de montre *au-dessous* de la pellicule dont le cadre est posé horizontalement, on peut mieux distinguer les modifications qui se produisent vers le centre, comme on verra plus loin.

L'expérience montre en même temps que, en disposant la convexité du verre du côté de la pellicule, l'effet est préférable à celui qu'on obtient en la tournant en sens contraire.

Ce procédé a été employé dans une partie des expériences comparatives. Il a néanmoins un inconvénient : c'est que l'influence amplifiante exercée par le verre s'étend un peu loin, tandis qu'avec le mode suivant l'excitation part du centre seulement, ou de son voisinage, et laisse mieux voir les évolutions de la nodale centrale.

Dans le procédé *par contact*, j'ai employé, outre le verre de montre usité dans le mode par influence, de petits cylindres de différents diamètres, fixés au moyen de cire molle à l'extrémité de la tige vibrante, origine de la graduation. Ces excitateurs plongeants étaient en bois, en métal, en cire ou en gutta-percha ; ils avaient de $0^{m},001$ à $0^{m},006$ de diamètre. Un des plus usités était une pointe en fer de $1^{mm},5$. La pellicule y adhérait suffisamment ; son faible diamètre permettait de voir naître et grandir les nodales centrales, dont il sera question plus loin.

Je me suis assuré d'ailleurs expérimentalement que le nombre et la position des nodales produites sur la pellicule par ces divers appendices étaient à peu près indépendants des diamètres de ceux-ci, à moins qu'ils ne fussent par trop grands. Dans ce dernier cas, les modifications qui se passent vers le centre se trouvaient nécessairement plus ou moins masquées.

Nous pouvons maintenant entrer dans les détails de l'expérimentation.

Dispositions expérimentales. — J'ai fait construire des cadres circulaires de $0^m,10$, $0^m,15$, $0^m,20$ et $0^m,25$ de diamètre, en gros fil de cuivre, de laiton ou de fer, de $0^m,006$ d'épaisseur. Chaque cadre porte trois pieds équidistants formés de petites tiges de même métal que lui, de $0^m,03$ de longueur, implantées dans le cadre perpendiculairement à son plan. Outre ces cadres épais, j'en ai réalisé et employé d'autres dont les diamètres variaient de $0^m,05$ à $0^m,12$. J'ai constaté qu'il y a avantage à se servir de cadres épais, car ceux en fil métallique de $0^m,001$ à $0^m,002$, par exemple, vibrent eux-mêmes entraînés par la pellicule aux dépens de sa vitesse. Avec ces cadres épais on obtient de belles lames bien planes, sans plis apparents et d'une extrême sensibilité. Elles se prêtent à une étude analogue à celle que j'ai faite sur les bulles. Mais, si le diamètre de celles-ci était limité à $0^m,10$ ou $0^m,12$, celui des pellicules peut dépasser de beaucoup ces dimensions. On en réalise si facilement de $0^m,20$ à $0^m,25$ de diamètre, que je ne doute pas qu'on ne puisse en former de $0^m,30$ et plus, ce qui toutefois n'est pas nécessaire pour découvrir les lois du phénomène que nous étudions.

Pour faire une expérience, on dispose horizontalement un vase à fond plat, de $0^m,03$ de profondeur au moins, et suffisamment grand; on y verse le liquide savonneux jusqu'à la hauteur de $0^m,006$ à $0^m,007$. On y dépose le cadre, les pieds en dessus. Pour former une pellicule, on peut soulever le cadre horizontalement; mais il est plus sûr, quand la lame doit être grande, de saisir le cadre par deux de ses pieds et de le soulever obliquement tandis que le troisième pied touche encore le liquide. On obtient une lame verticale sur laquelle on pourrait expérimenter dans cette position, ou mieux on la dispose horizontalement au-dessus du vase, les pieds du cadre restant dans le liquide. C'est cette dernière disposition que j'ai adoptée.

Comme excitateurs, j'ai employé des lames élastiques de différentes natures (métal, bois, baleine). Je me suis

arrêté de préférence à une tige d'acier, de $0^m,25$ de longueur sur $0^m,009$ de largeur et $0^m,0014$ d'épaisseur, divisée en centimètres et millimètres, portant à son extrémité un petit cylindre de cire molle sur lequel on pouvait adapter l'un des appendices précités. Cette tige est fixée, au moyen d'une vis de pression, à un support très lourd.

Après avoir placé horizontalement le cadre portant sa pellicule, on fait avancer la tige, avec son appendice qui lui est perpendiculaire, de façon que le centre de celui-ci coïncide avec le milieu de la pellicule (on sera d'ailleurs averti, par la position de la nodale la plus voisine, que l'excitateur est bien centré). Alors, en donnant un coup d'archet à la tige ou en la frappant légèrement, soit avec le doigt, soit avec un marteau de caoutchouc, on la fait vibrer, et il se produit des ondes cencentriques d'autant plus nombreuses que la portion vibrante de la tige est plus courte. Quand cette longueur dépasse $0^m,15$, il suffit de soulever la tige ou de l'abaisser un peu, puis de l'abandonner subitement à elle-même, pour que ses vibrations soient assez amples et assez durables et que les nodales apparaissent avec netteté, si la longueur est convenablement choisie.

Après diverses expériences comparatives, j'ai, d'une part, donné la préférence à la tige d'acier précitée comme excitateur, et d'autre part, pour appendice, j'ai eu recours successivement, et comme moyen de contrôle, à l'emploi du verre de montre ou d'un petit disque de liége jouant le même rôle, dans le procédé par influence, et à celui d'un petit cylindre en bois de $0^m,003$ de diamètre, dans le procédé par contact. Cet appendice avait $0^m,03$ de longueur et ne pesait, avec la cire, que $0^{gr},8$.

Mode d'observation. — Il n'est pas possible d'observer de profil les pellicules vibrantes, comme je l'ai fait pour les bulles : on ne peut distinguer les nodales que par réflexion de la lumière à leur surface. On se place près d'une fenêtre assez éclairée, mais pas trop, en faisant en sorte que la lumière diffuse du ciel, après réflexion sur la pellicule

observée, soit reçue par l'œil sous un angle plus grand que 45°. Les causes d'erreur qui résultent de l'emploi de ce moyen constituent une difficulté particulière dans l'étude du phénomène qui nous occupe. L'observation attentive et suivie en est même assez fatigante pour la vue.

Quand les expériences doivent être nombreuses, il est commode de placer au-dessous de la pellicule un papier bleu foncé qui permet de mieux distinguer les formes vibratoires.

— Incidemment, nous rencontrons ici une question qui se rattache trop intimement à nos expériences pour que nous n'entrions pas, à ce sujet, dans quelques détails : une pellicule savonneuse, de diamètre donné, vibre-t-elle à tous les sons à tous les mouvements rythmés sous l'influence desquels on la place?

Savart, en vue de sa théorie de l'audition, avait énoncé cette loi : *Une membrane est susceptible de vibrer à tous les sons*. Il avait même étendu cette loi à tous les corps.

L'Analyse mathématique ([1]) indiquant, au contraire, une discontinuité dans la série des sons que peut rendre une membrane, MM. Bourget et Bernard ([2]) ont cherché à vérifier le fait et à découvrir la cause d'erreur de Savart. Bien que dans leur Mémoire il ne soit question que des membranes carrées, néanmoins les considérations suivantes peuvent s'appliquer également aux membranes circulaires, dont l'analogie avec nos pellicules est évidente.

En employant des tuyaux d'orgue à embouchure de flûte qui rendent des sons purs, ils ont constaté qu'en produisant, au moyen d'ajutages mobiles adaptés à leurs tuyaux, une succession de sons à peu près continus, les membranes, placées dans des conditions favorables, restent en repos, sons l'influence de certains sons même très forts, tandis qu'elles vibrent énergiquement par d'autres sons, quoique

---

([1]) LAMÉ, *Leçons sur l'élasticité*, p. 11. — POISSON, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. VIII, p. 510.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 449.

très faibles. Ce qui a pu induire en erreur un expérimentateur aussi habile que Savart, c'est qu'à la vérité les sons possibles d'une membrane sont si rapprochés les uns des autres, qu'on pourrait croire à leur continuité. En effet, pour la quatrième octave (à partir du son fondamental que rend la membrane), ces sons se succèdent à des intervalles plus petits que des demi-tons. Mais, pour la troisième octave, le nombre des sons possibles est beaucoup moindre. Pour la deuxième octave ils sont déjà rares, et enfin, pour la première, on ne compte que trois sons possibles.

Il résulte, d'autre part, des expériences de MM. Bourget et Bernard, comme aussi de l'Analyse mathématique, que le mode de vibration des membranes s'approche d'autant plus de la théorie que la membrane est plus mince, et les expériences ont porté sur des membranes en parchemin, en papier, en baudruche, dont la moindre avait encore $0^{mm},5$ d'épaisseur. Or, les pellicules savonneuses sont incomparablement plus minces encore que celles-ci. Elles doivent donc approcher très près de l'idéal que suppose l'Analyse mathématique et se prêter à la vérification de la concordance entre les résultats théoriques et ceux de l'expérience ([1]). Cela signifie-t-il qu'une pellicule ne vibre qu'à certains sons, à certaines vitesses de l'excitateur, et qu'elle reste insensible à tous les autres? Nullement, car l'expérience indique que la pellicule, à cause de son extrême minceur, est, au contraire, influencée par tous les sons, par toutes les excitations, rythmées ou non. Mais ce qu'il faut bien remarquer, c'est que, comme les bulles, les pellicules circulaires ne présentent réellement leurs nodales sous formes nettes et fixes que pour certaines vitesses vibratoires de l'excitateur, en deçà et au delà

([1]) On sait d'ailleurs que les formes des vibrations sont différentes, pour un même son, sur les deux faces d'une même plaque ou d'une même membrane. Or, ces formes tendent d'autant mieux à se confondre que la membrane est plus mince.

desquelles il y a confusion, superposition des figures voisines qui tendent à se former.

Nous pouvons induire des considérations précédentes qu'une pellicule savonneuse est assimilable (comme une membrane) « à une corde, à un tuyau d'orgue; elle a ses harmoniques » ([1]). Elle n'est insensible à aucun son, il est vrai, mais elle ne vibre pas absolument à l'unisson de tous les mouvements de l'excitateur. Toutefois, les sons possibles d'une pellicule (ou plutôt ses mouvements vibratoires rythmés, en synchronisme parfait avec ceux du moteur) sont d'autant plus nombreux, approchent d'autant plus de la continuité que la vitesse de l'excitateur est plus grande.

— Il s'agit maintenant de trouver les relations qui peuvent exister entre les divers éléments de la question : diamètres des lames minces, nombres et grandeurs relatives des nodales, longueurs correspondantes de tige vibrante.

Ici deux choses sont à considérer : le *nombre* et la *position* des nodales; de là deux parties distinctes dans cette étude.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHE DES RELATIONS ENTRE LES DIAMÈTRES DES PELLICULES CIRCULAIRES, LES LONGUEURS DE LA TIGE VIBRANTE QUI LEUR IMPRIME LE MOUVEMENT ET LES NOMBRES DE NODALES CORRESPONDANTS.

J'ai procédé, sans idée préconçue, à la recherche des lois des pellicules circulaires, sans me préoccuper de l'analogie qu'elles pouvaient avoir avec celles des bulles sphériques. La similitude ou la différence des résultats devait-elle sortir de ce travail? C'est ce que j'ignorais et ce qu'il m'était indifférent de trouver, car je considère la recherche de la vérité seule comme le but de toute étude scientifique.

([1]) Mémoire précité de MM. Bourget et Bernard, p. 453.

Ici se présente, comme pour les bulles, une difficulté d'appréciation dans les longueurs de tige vibrante correspondant aux divers systèmes de nodales. En effet, ces longueurs peuvent offrir, pour un même nombre de nodales, des différences notables qui, pour les systèmes de trois et même de quatre nodales, atteignent jusqu'à $0^m,02$. On lève cette difficulté comme pour les bulles : on cherche, par tâtonnements, les longueurs de tige vibrante pour lesquelles les nodales concentriques sont nettes, fixes et faciles à produire, même pour de faibles excitations de la tige.

Arrêtons-nous un instant sur ce point capital. Une pellicule savonneuse vibre certainement à tous les sons, à tous les mouvements, lents ou rapides, qui lui sont communiqués médiatement ou à distance convenable. Mais, au milieu de toutes les formes vibratoires qu'elle prend sous ces diverses influences, il en est pour lesquelles la pellicule présente, comme nous venons de le dire, des zones et des nodales bien nettes, et d'autres où à ces formes simples viennent s'ajouter celles qui résultent de vibrations dans le sens des rayons, ce qui donne aux figures ainsi produites sur la pellicule un aspect mouvementé, diffus, difficile à saisir. Les nodales sont larges, sinueuses, festonnées ([1]), les ondes agitées en divers sens et irrégulièrement. Ces effets de passage d'un système à l'autre, ces formes de transition, se produisent quand la pellicule ne vibre pas à l'unisson avec le rythme du moteur et sont d'autant plus manifestes que le synchronisme est moins exact. La pelli-

---

([1]) Des irrégularités de ce genre n'avaient pas échappé à Wertheim dans son travail sur les plaques circulaires à bords libres et excitées par leur centre (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 5). Il avait reconnu que les nodales concentriques n'étaient pas des circonférences proprement dites, mais des « lignes sinueuses serpentant autour des cercles nodaux » qui leur correspondent, le nombre des festons augmentant avec la hauteur des sons rendus par les plaques. Wertheim croyait le fait général, pour lui les cercles nodaux n'étant que des limites vers lesquelles les nodales sinueuses tendent indéfiniment. Nous savons que pour les pellicules ces limites ne sont pas idéales, mais que l'expérience les réalise facilement.

cule est alors plus ou moins en retard sur la vitesse de l'excitateur.

Un phénomène particulier, qui a fixé mon attention, vient en aide dans l'évaluation en question, tout en y ajoutant une complication : je veux parler de l'évolution de la nodale centrale.

Lorsqu'on fait varier d'une manière à peu près continue la longueur de tige vibrante qui imprime le mouvement à une pellicule, on remarque que non seulement le nombre des nodales ne change pas pour une variation notable de cette longueur, mais on observe que le diamètre de la nodale la plus rapprochée du centre ne varie que jusqu'à une certaine limite. A mesure que la longueur de tige diminue, le diamètre de cette nodale augmente, atteint un *maximum,* puis *une nodale nouvelle prend naissance vers le centre,* son diamètre s'accroît à son tour jusqu'à un *nouveau maximum,* moindre que le précédent, et ainsi de suite [1] : en sorte que les nodales qui se produisent successivement semblent sortir du centre et vont en grandissant, pour atteindre une certaine limite, d'autant plus petite que le nombre des nodales devient plus grand.

Tel est le mode d'évolution des nodales sur les pellicules circulaires. Il n'est pas sans analogie avec celui des anneaux colorés optiques, électriques, thermiques et chimiques, avec cette différence toutefois que, dans les anneaux colorés, les cercles primitifs vont en grandissant et finissent par être chassés hors du cadre par les anneaux arrivants, tandis qu'avec les pellicules les premières nodales persistent toujours, se resserrant pour faire place aux nouvelles et se rapprochant indéfiniment du bord du cadre sans jamais l'atteindre.

Au milieu de ces évolutions successives et de ces changements d'aspect de la figure, il est néanmoins facile de sai-

---

[1] L'évolution de la nodale centrale d'un système quelconque ne peut d'ailleurs s'effectuer sans que la position des autres nodales ne soit en même temps modifiée plus ou moins, selon le nombre de ces lignes.

sir le moment où la nodale centrale a acquis tout son développement et où la nodale naissante est réduite à un point [1]. C'est alors qu'il faut prendre la longueur de tige vibrante correspondante; elle coïncide avec les formes nettes des nodales du système sur lequel on opère, ce qui indique que le synchronisme de vibrations existe entre le moteur et la pellicule.

J'ajouterai ici une remarque qui a son analogue dans les formes vibratoires des bulles. Nous avons vu que, sur celles-ci, les zones présentaient, sans changer de système, des surfaces internodales tantôt convexes, tantôt planes, tantôt concaves, selon la longueur de tige vibrante. Avec les pellicules on observe un fait analogue, quoique moins prononcé et plus difficile à constater. Ici, comme pour les bulles, le développement complet d'un système de nodales coïncide avec la forme la plus convexe des zones.

Parmi les difficultés qui se sont rencontrées dans ces recherches, la plus inattendue est la suivante.

Après avoir noté les longueurs de tige vibrante correspondant à des systèmes de nodales déterminés avec le plus grand soin, je n'ai pas été peu surpris de voir qu'avec les mêmes longueurs de tige, toutes choses égales d'ailleurs, je ne réussissais plus, dans certains cas, à reproduire les nodales avec la même netteté. J'attribuai d'abord ces différences à la dissolution saposaccharique, qui était déjà ancienne; j'en préparai une nouvelle qui me donna encore des divergences assez notables dans les résultats pour que j'eusse le vif désir de trouver la cause réelle de ce fait. Pensant qu'elle pouvait tenir à la variation d'épaisseur de la pellicule, par suite de son évaporation, durant une expé-

---

(1) Ce point, en raison de son origine, ne doit pas être considéré comme un nœud, car il ne peut y en avoir au centre, d'après le mode d'ébranlement adopté de la pellicule. Ce point est une zone, une calotte sphérique, dont le diamètre passe par zéro pour atteindre ensuite un maximum, après lequel naîtra un nouveau point qui deviendra zone, et ainsi de suite. Le nombre des nodales croît donc, pour ainsi dire, d'une manière continue à mesure que décroît la longueur de tige vibrante.

rience de plus de cinq minutes, je voulus m'en assurer. Le moyen était facile : il suffisait de prendre une longueur de tige correspondant à un système de nodales bien développées sur une pellicule récente et d'attendre quelques minutes pour savoir si les nodales conserveraient leur netteté et leur fixité. Je reconnus sans peine que j'avais trouvé la véritable cause de mes précédents mécomptes. En effet, la pellicule, par suite de l'évaporation qu'elle éprouve dans un intervalle de plusieurs minutes, diminue d'épaisseur d'une manière assez sensible pour ne plus vibrer à l'unisson avec la tige. Un exemple particulier va faire connaître dans quelles limites la longueur de tige devrait varier pour conserver à la pellicule la même figure vibratoire. En opérant sur une pellicule de $0^m,17$ de diamètre et avec une longueur de tige vibrante de $0^m,163$, on obtenait, au commencement de l'expérience, trois nodales concentriques bien dessinées. Au bout de cinq minutes et demie les nodales étaient toutes confuses. Il a fallu remettre la tige à $0^m,148$ pour obtenir la netteté primitive des nodales. La longueur de tige avait donc varié de $0^m,015$ dans cette circonstance.

L'expérience peut être faite d'une manière plus saisissante : en prenant une longueur de tige moyenne entre ces deux extrêmes et la laissant constante, on verra qu'au commencement de l'expérience la pellicule vibrante ne montrera pas de nodales nettes, qu'au bout d'un certain nombre de minutes ces lignes apparaîtront parfaitement distinctes, étroites et fixes ; puis, en continuant toujours à faire vibrer la tige, la netteté des nodales s'effacera pour ne montrer qu'irrégularité et confusion.

Il est facile de calculer la diminution d'épaisseur qu'a éprouvée la pellicule dans cette circonstance, en admettant que la loi des épaisseurs concernant les plaques et les membranes s'applique aux pellicules.

En effet, connaissant les longueurs de tige vibrante l, l' qui correspondent aux épaisseurs e, e' de la pellicule

récente et de la même pellicule après un temps donné, on a, par suite, le rapport des nombres de vibrations n, n'. Or ces nombres sont proportionnels aux épaisseurs pour une même lame. On a donc les deux équations

$$\frac{n}{n'} = \frac{l'^2}{l^2} \quad \text{et} \quad \frac{n}{n'} = \frac{e}{e'}, \quad \text{d'où} \quad \frac{e}{e'} = \frac{l'^2}{l^2},$$

c'est-à-dire que les épaisseurs sont inversement proportionnelles aux carrés des longueurs de tige vibrante correspondantes. Appliquant cette formule à l'exemple numérique précédent, on trouve

$$\frac{e}{e'} = \frac{\overline{0,148}^2}{\overline{0,163}^2} = \frac{0,021904}{0,026569} = 0,80.$$

Ainsi, l'épaisseur de la pellicule dans la deuxième partie de l'expérience n'était plus que les 0,80 de son épaisseur primitive; celle-ci avait donc diminué de $\frac{1}{5}$.

D'après cela, il ne semblerait pas nécessaire de recourir à un liquide donnant des pellicules de longue durée, puisque les résultats ne seraient plus comparables, à moins qu'on ne prenne, comme je l'ai fait pour des séries d'expériences comparatives, les systèmes de nodales au moment où la pellicule présente une nuance dominante déterminée, la verte par exemple, qui correspond à une épaisseur constante (quels que soient le temps de l'expérience et l'âge de la dissolution employée), pendant sa durée, qui est d'ailleurs suffisante pour relever une bonne observation. C'est en effet dans ces conditions que la pellicule a acquis une sensibilité très grande et toujours la même, remarque que j'ai déjà faite au sujet des bulles, signalant comme le moment le plus favorable à l'observation celui qui correspond à l'un des derniers degrés de minceur de la bulle.

En choisissant pour le moment de l'expérience une teinte déterminée, on évite donc les causes d'erreur pré-

cédemment signalées et l'on se trouve dans les meilleures conditions de sensibilité de la pellicule.

En résumé, lorsque la nodale centrale a pris tout son développement, son diamètre maximum, et que toutes les autres sont bien nettes et paraissent immobiles, alors, et seulement alors, la pellicule doit vibrer à l'unisson parfait avec la tige, car dans ces conditions le plus léger choc sur la tige fait apparaître le système de nodales correspondant [1].

Cela posé, on fera donc varier la longueur de lame vibrante jusqu'à ce que l'effet précédent soit manifeste, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nodale qui va naître soit réduite à un point. Il ne restera plus qu'à lire cette longueur correspondant au système de nodales sur lequel on opère. Quant aux diamètres des cadres, ils sont connus. On a donc ainsi les valeurs numériques de tous les éléments de la question.

Avant d'aller plus loin, il est bon d'être fixé sur la manière de compter les nodales.

Faut-il considérer comme une nodale le bord intérieur du cadre qui soutient la pellicule? La question a son importanee, car, si on la résout par la négative, l'exactitude des lois qui suivront serait gravement compromise.

De prime abord, il semble naturel de dire que l'on a affaire aux systèmes de 2, 3, 4, ... nodales quand on voit sur la pellicule, entre le centre et le bord, 2, 3, 4, ... circonférences concentriques ; mais, en réalité, il y a une nodale de plus, celle qui borde l'intérieur du cadre.

A l'appui de cette manière de voir, nous citerons ce que les auteurs disent au sujet des cordes, des plaques et des membranes.

---

[1] Si pour une membrane il est très difficile de constater qu'elle vibre à l'unisson du corps influençant, attendu que le son qu'elle rend est totalement couvert par celui du corps sonore, et s'il a fallu user d'artifice pour s'assurer du fait (Mémoire de MM. Bourget et Bernard, *loco citato*), il devient impossible de le vérifier directement pour une pellicule, quoiqu'il y ait tout lieu de l'admettre.

M. Tyndall dit formellement : » Nous divisons la corde en trois segments ou ventres séparés les uns des autres par *deux nœuds* » (*Le son*, p. 101). Il faut donc compter comme des nœuds les extrémités fixes de la corde.

Il arrive parfois dans l'expérience de Melde que les nœuds ne coïncident pas tout à fait avec ces extrémités, et c'est même dans ces circonstances que les fuseaux sont mis en évidence avec le plus de netteté (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, t. II, p. 391, *Vibrations transversales des fils et des lames d'une faible épaisseur*, par M. Gripon).

Dans les plaques circulaires présentant des nodales concentriques, on dit que chaque zône est séparée de ses voisines par deux lignes nodales; si le bord de la plaque est fixe, il devra donc compter pour une nodale.

Relativement aux membranes, qui ont plus d'analogie avec les pellicules, MM. Bourget et Bernard, dans leur Mémoire précité (p. 466), disent que la première nodale ne se confond jamais avec le bord, que le sable répandu sur la membrane ne sort pas du cadre et que la partie vibrante est plus petite que la membrane elle-même. En un mot, la membrane semble se raccourcir en vibrant. Ce désaccord entre la théorie, qui veut que la membrane vibre totalement, et l'expérience, qui constate que la membrane se rétrécit d'elle-même, est d'autant plus apparent que la membrane est plus épaisse, d'où il est naturel de conclure qu'avec les pellicules qui sont excessivement minces la première nodale doit se confondre avec le bord du cadre.

Une preuve directe que la membrane vibre en totalité, c'est qu'on voit les portions très voisines du bord réfléchir les images des objets extérieurs et les montrer en mouvement.

D'ailleurs, lorsque la pellicule n'a qu'une nodale apparente, on peut constater facilement que la portion comprise entre cette nodale et le cadre, portion très large alors

($0^m,026$ avec un cadre de $0^m,17$ de diamètre), est en vibration, comme la partie située entre la nodale unique et le centre de la pellicule.

Enfin, la pellicule peut vibrer sans autre nodale que celle du bord du cadre; on ne peut refuser d'admettre alors qu'elle oscille en totalité.

Dans mon étude sur les bulles complètes ou hémisphériques, j'ai toujours compté une nodale au support.

Je crois donc qu'en définitive on doit en faire autant pour les pellicules et compter une nodale au bord du cadre.

Procédons actuellement à la recherche des relations entre les divers éléments de la question, en notant bien que dans cette première Partie il s'agit, non pas de la grandeur relative des nodales d'un même système ou de systèmes différents, mais uniquement du *nombre* des nodales, constituant autant de systèmes particuliers correspondant à des longueurs de tige vibrante bien déterminées.

Pour trouver les lois du phénomène soumis à l'expérience, j'ai procédé comme pour les bulles, seulement en intervertissant l'ordre des recherches. La détermination la plus simple à faire avec un même cadre (diamètre constant des pellicules) et une même tige était de chercher le rapport qui pouvait exister entre les nombres de nodales concentriques et les longueurs correspondantes de tige vibrante (pour le diamètre maximum de la nodale centrale et la nuance verte de la pellicule).

Moyennes des résultats obtenus avec un cadre de $0^m,17$ *de diamètre et une tige d'acier de* $0^m,25$ *de longueur sur* $0^m,009$ *de largeur et* $0^m,0014$ *d'épaisseur.*

		Nombres de nodales.			
		3.	4.	5.	6.
		cm	cm	cm	cm
Longueurs de tige vibrante.	Expérience	21,33	16,2	13,00	10,59
	Calcul....	21,46	16,1 (*)	12,88	10,73
	Différences	—0,13	+0,1	+0,12	—0,14

Moyennes des résultats avec un cadre de $0^m,20$ *et une tige de* $0^m,35$ *de longueur et de même épaisseur que la précédente.*

		Nombres de nodales.			
		3.	4.	5.	6.
		cm	cm	cm	cm
Longueurs de tige vibrante.	Expérience	25,10	18,83	15,25	12,67
	Calcul....	25,25	18,94 (1)	15,15	12,63
	Différences.	—0,15	—0,11	+0,10	+0,04

On ne peut se refuser à voir dans ces résultats une proportionnalité inverse entre les nombres de nodales et les longueurs de tige vibrante correspondantes. Si l'on veut bien remarquer que, pour un même système de nodales, la tige peut varier de $0^m,01$ à $0^m,02$ sans que le nombre des circonférences concentriques soit changé, on comprendra qu'une différence de $0^m,001$ ou $0^m,0015$ dans les résultats comparatifs ne peut infirmer la proportionnalité qui vient d'être constatée.

Cette proportionnalité a d'ailleurs été contrôlée en opérant sur des pellicules récentes ayant, on peut le croire, la même épaisseur, car elles avaient la même durée : le temps de les former, de les mettre en place et de régler la longueur de tige vibrante.

Enfin, je dois placer ici une remarque qui justifie les soins minutieux que j'ai dû prendre pour mettre hors de doute cette proportionnalité qui sert de base aux présentes recherches. La difficulté la plus grande que j'aie rencontrée dans ces expériences n'est pas venue des pellicules elles-mêmes, mais de la tige vibrante dont le défaut d'homogénéité est un réel obstacle à la manifestation régulière

(1) Les nombres $16^{cm},1$ et $18^{cm},94$ ont été pris pour base du calcul dans ces deux séries d'expériences.

des nodales. En effet, cette lame doit avant tout satisfaire à la loi suivante, connue en Acoustique, entre les nombres de vibrations et ses diverses longueurs,

$$\frac{n}{n'} = \frac{l'^2}{l^2},$$

c'est-à-dire qu'une longueur quelconque de cette lame, par exemple $l = 0^m,10$, doit donner la double octave du son rendu par la longueur $2l = 0^m,20$ de cette même lame.

Or, il n'est pas facile de se procurer des lames irréprochables sous ce rapport. J'ai dû, non sans peine, je l'avoue, en ajuster moi-même une qui réalisât cette condition et pût servir à des expériences exactes et décisives. Ce n'est qu'après cette vérification préalable que j'ai pu accepter comme vrais les résultats qui vont suivre.

D'après les premières expériences qui précèdent et d'autres analogues, il était à présumer que les lois qui régissent les pellicules vibrantes seraient semblables à celles des bulles. Cependant la vérification en était nécessaire, car, je le répète, je ne me suis point laissé conduire ici par une idée préconçue.

J'ai donc expérimenté avec des cadres de diamètres très différents, depuis $0^m,05$ jusqu'à $0^m,25$. Les résultats moyens de toutes les séries d'expériences ont servi à dresser le Tableau I, dont les chiffres n'ont été considérés comme définitifs qu'après avoir été corrigés par une construction graphique (*fig.* 1) analogue à celle qui a été employée pour les bulles (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XVIII, p. 402 et 403), construction qui permet de rétablir par interpolation la continuité du phénomène pour tous les diamètres intermédiaires. On pourrait même prolonger le tracé pour des diamètres supérieurs à $0^m,25$ et pour des longueurs supérieures aussi à $0^m,25$. Enfin les

chiffres nouveaux ont été contrôlés par l'expérience et se sont trouvés en parfait accord avec l'observation (¹).

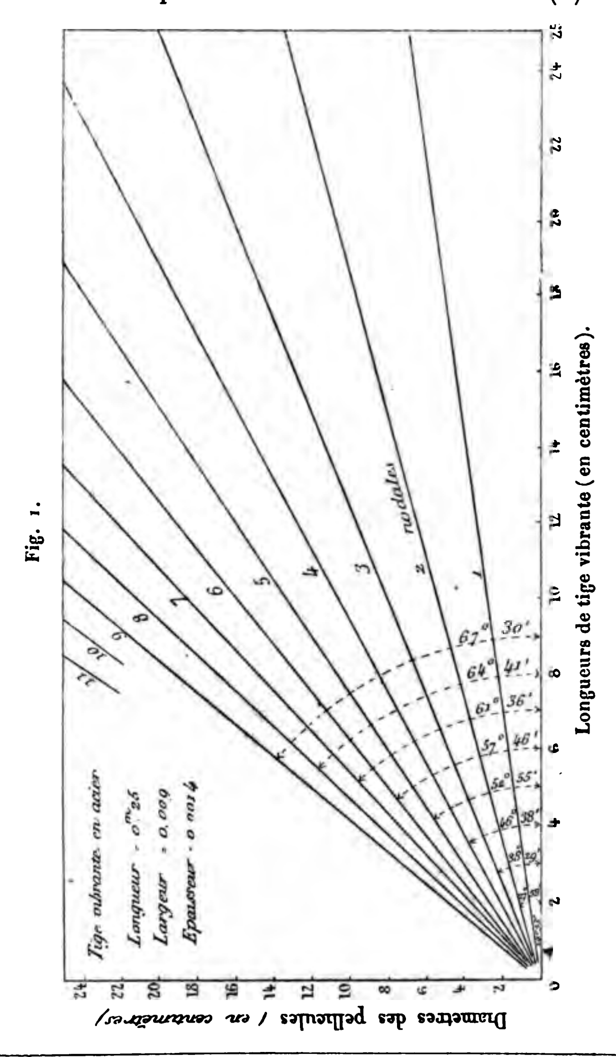


Fig. 1.

(¹) La ligne (*fig.* 1) qui correspondrait à 0 nodale (axe des abscisses) ne rencontre aucune ligne diamétrale, ce qui signifie qu'il n'y a pas de pellicule, petite ou grande, capable de vibrer sans nodale, fait qui vient encore à l'appui de notre manière de compter une nodale au bord du cadre.

I. — *Relations entre les diamètres des pellicules, les longueurs de la tige qui les met en vibration et les nombres de nodales correspondants.*

DIAMÈTRES des pellicules *d*.	NOMBRES DE NODALES N. 2.	3.	4.	5.	6.	7.	
....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	Longueurs de tige vibrante *l*.
5.........	9,47	//	//	//	//	//	
6.........	11,36	//	//	//	//	//	
7.........	13,26	8,84	//	//	//	//	
8.........	15,15	10,10	//	//	//	//	
9.........	17,05	11,36	8,52	//	//	//	
10.........	18,94	12,63	9,47	//	//	//	
11.........	20,84	13,89	10,42	//	//	//	
12.........	22,73	15,15	11,36	9,09	//	//	
13.........	24,62	16,42	12,31	9,85	//	//	
14.........	//	17,68	13,26	10,61	8,84	//	
15.........	//	18,94	14,21	11,36	9,47	//	
16.........	//	20,20	15,15	12,12	10,10	//	
17.........	//	21,46	16,10	12,88	10,73	9,2	
18.........	//	22,73	17,05	13,64	11,36	9,74	
19.........	//	23,99	17,99	14,40	12,00	10,28	
20.........	//	//	18,94	15,15	12,63	10,82	
21.........	//	//	19,89	15,91	13,26	11,36	
22.........	//	//	20,84	16,67	13,89	11,90	
23.........	//	//	21,78	17,43	14,52	12,45	
24.........	//	//	22,73	18,18	15,15	12,99	
25.........	//	//	23,68	18,94	15,78	13,53	
Différence moyenne D.	1,89	1,26	0,95	0,76	0,63	0,54	
Produit DN.	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	
$\frac{l}{d}$.........	1,89	1,26	0,95	0,76	0,63	0,54	

En considérant les nombres d'une même ligne horizontale de ce Tableau, on constate immédiatement que :

Pour un même diamètre de pellicule, les nombres de nodales sont inversement proportionnels aux longueurs de tige vibrante.

Cette relation fondamentale est la même que l'une de celles des *bulles*. Par suite, toutes les autres lois, avec leurs conséquences, sont identiques pour les deux phénomènes, ce que j'ai d'ailleurs vérifié expérimentalement.

Il suffira donc de rappeler les formules qui représentent ces lois [1]. En conservant la notation adoptée pour les bulles, c'est-à-dire en désignant par N, N' les nombres de nodales, l, l' les longueurs de tige vibrante, d, d' les diamètres des pellicules, n, n' les nombres de vibrations, nous aurons :

Première loi (d constant).. $\frac{N}{N'} = \frac{l'}{l}$ ou $\frac{N^2}{N'^2} = \frac{n}{n'}$

Deuxième loi (N constant). $\frac{l}{l'} = \frac{d}{d'}$ ou $\frac{d^2}{d'^2} = \frac{n}{n'}$

Troisième loi (l constant). $\frac{N}{N'} = \frac{d}{d'}$

En réunissant, comme pour les bulles, ces trois relations en une seule, on aura la formule générale

$$\frac{d}{d'} = \frac{Nl}{N'l'} \quad \text{ou} \quad \frac{n}{n'} = \frac{d'^2}{d^2} \times \frac{N^2}{N'^2},$$

ou simplement $d = CNl$, C étant une constante dépendant de la nature et de l'épaisseur de la tige vibrante, ainsi que du poids de l'appendice. Dans les conditions d'expérience précitées, cette constante avait pour valeur moyenne $C = 0,264$.

Nota. — J'ai constaté que la surcharge de l'appendice

---

(1) *Voir*, pour plus de détails, ce qui est relatif aux bulles (*Annales de Chimie et de Physique*), 5e série, t. XVIII, p. 406.

n'avait d'autre effet que de diminuer la vitesse de vibration de la tige dans toutes les opérations comparatives, sans changer sensiblement les rapports entre les éléments de la question. Ce fait a pu être vérifié expérimentalement, en opérant successivement *à vide*, puis en faisant varier ce poids additionnel (de $0^{gr},48$ à $1^{gr},5$). L'inclinaison générale des droites concourantes de la construction graphique (*fig.* 1) était seule modifiée.

Angle des droites concourantes. — L'inclinaison des droites concourantes à l'origine des coordonnées (*fig.* 1) a été calculée à l'aide de la tangente correspondant à une même abscisse $l = 0^{m},10$ pour tous les systèmes de nodales :

Nombres de nodales.			
1.......	$\text{tang}\,\alpha_1 = \frac{2,66}{10}$	d'où	$\alpha_1 = 14^\circ 53'$
2.......	$\text{tang}\,\alpha_2 = \frac{5,31}{10}$		$\alpha_2 = 27^\circ 58'$
3.......	$\text{tang}\,\alpha_3 = \frac{7,95}{10}$		$\alpha_3 = 38^\circ 29'$
4.......	$\text{tang}\,\alpha_4 = \frac{10,59}{10}$		$\alpha_4 = 46^\circ 38'$
5.	$\text{tang}\,\alpha_5 = \frac{13,23}{10}$		$\alpha_5 = 52^\circ 55'$
6.......	$\text{tang}\,\alpha_6 = \frac{15,86}{10}$		$\alpha_6 = 57^\circ 46'$
7.......	$\text{tang}\,\alpha_7 = \frac{18,50}{10}$		$\alpha_7 = 61^\circ 36'$
8.......	$\text{tang}\,\alpha_8 = \frac{21,14}{10}$		$\alpha_8 = 64^\circ 41'$
9	$\text{tang}\,\alpha_9 = \frac{23,78}{10}$		$\alpha_9 = 67^\circ 30'$.

Il est à remarquer que les nombres $2^{cm},66$, $5^{cm},31$, $7^{cm},95$,..., qui représentent les longueurs des tangentes

géométriques de ces angles pour un rayon de $0^{m},10$, ont entre eux une différence constante de $2^{cm},64$ moyennement.

On pourrait faire, à l'égard des pellicules, des rapprochements analogues à ceux qui ont été constatés entre les bulles et les plateaux circulaires vibrants, et l'on arriverait aux mêmes conclusions (voir *Annales de Chimie et de Physique*, *loc. cit.*, p. 419).

Remarquons à ce sujet que les rides qui se montrent à la surface d'une pellicule sous l'influence d'un son produit par un plateau vibrant sont les mêmes que celles qui se manifestent sur une mince couche d'eau recouvrant cette plaque. Cela se comprend, puisque les rides (c'est-à-dire les ondes et les nodales), dans les deux cas, ne dépendent que de la vitesse de vibration du moteur.

Coexistence des nodales harmoniques. — De même que, sur les plateaux circulaires vibrants, on peut faire apparaître simultanément des réseaux de plusieurs systèmes différents, de même sur les pellicules circulaires on peut produire en même temps des nodales de deux systèmes plus ou moins éloignés l'un de l'autre et faire naître des *nodales harmoniques*. Ainsi, en donnant successivement deux coups d'archet ou de marteau en caoutchouc, l'un vers le milieu de la tige, l'autre plus près du point fixe, on obtient facilement ce double effet. La superposition ou plutôt la juxtaposition des ondes se voit très bien; les nodales primitives étant, par exemple, au nombre de trois, les autres seront au nombre de douze ou plus.

On peut conclure de ce qui précède que les pellicules circulaires de liquide savonneux présentent les mêmes systèmes de nodales que les bulles sphériques, qu'elles suivent les mêmes lois dans leur mode vibratoire, qu'elles présentent des difficultés analogues dans l'évaluation des longueurs de tige vibrante correspondant à des systèmes déterminés de nodales, qu'elles montrent des évolutions

pointes d'un compas ouvert ; on en rapproche les branches jusqu'à ce que les extrémités coïncident avec la circonférence de cette nodale. Les pointes sèches peuvent toucher impunément la pellicule sans la faire éclater (on pourrait d'ailleurs les mouiller préalablement avec le liquide). Les intervalles des nodales sont pris de la même manière sur le même diamètre. Nous donnons plus loin les résultats numériques de ces expériences.

D'après ce que nous avons dit précédemment, nous comptons une nodale au bord du cadre; c'est naturellement, puisqu'elle peut exister seule, celle qui doit porter le n° 1. Nous désignerons son rayon par r_1; les rayons des nodales suivantes, en allant de la circonférence vers le centre, seront représentés par r_2, r_3, r_4, ..., r_n, le dernier rayon étant, dans tous les cas, celui de la nodale centrale.

Le Tableau suivant (II) contient non seulement les rayons des nodales types de chaque système, mais encore (de centimètre en centimètre) ceux des nodales de transition. La dernière colonne de chaque système montre l'évolution de la nodale centrale depuis sa naissance jusqu'à son entier développement. On verra plus loin comment ces mesures, qui échappent à toute appréciation exacte à un certain moment, ont été obtenues à l'aide d'une construction graphique.

II. — *Rayons des nodales des divers systèmes.*
(*Diamètre de la pellicule* = $0^{m},17$).

LONGUEURS de tige vibrante.	RAYONS DES NODALES. r_1.	r_2.	r_3.	r_4.	r_5.	r_6.	r_7.	r_8.	r_9.	SYSTÈMES de nodales.
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	
cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
25........	8,5	6,45	2,64	″	″	″	″	″	″	3
24........	8,5	6,53	3,02	″	″	″	″	″	″	
23........	8,5	6,61	3,38	″	″	″	″	″	″	
22........	8,5	6,70	3,74	″	″	″	″	″	″	
21,46.....	8,5	6,74	3,94	″	″	″	″	″	″	
21........	8,5	6,75	4,03	0,25	″	″	″	″	″	
20........	8,5	6,86	4,26	0,80	″	″	″	″	″	
19........	8,5	6,95	4,47	1,36	″	″	″	″	″	4
18........	8,5	7,02	4,68	1,82	″	″	″	″	″	
17........	8,5	7,11	4,89	2,48	″	″	″	″	″	
16,1......	8,5	7,15	5,05	2,94	″	″	″	″	″	
16........	8,5	7,17	5,10	3,00	0,07	″	″	″	″	
15........	8,5	7,26	5,30	3,33	0,80	″	″	″	″	
14........	8,5	7,35	5,52	3,68	1,55	″	″	″	″	5
13........	8,5	7,43	5,74	4,03	2,30	″	″	″	″	
12,88.....	8,5	7,44	5,76	4,07	2,36	″	″	″	″	
12........	8,5	7,52	5,95	4,37	2,79	0,80	″	″	″	
11...... ..	8,5	7,59	6,16	4,72	3,26	1,72	″	″	»	6
10,73.....	8,5	7,61	6,21	4,80	3,39	1,97	″	″	″	
10........	8,5	7,67	6,37	5,06	3,74	2,42	0,80	″	″	7
9,2......	8,5	7,74	6,54	5,34	4,13	2,92	1,71	″	″	
9........	8,5	7,76	6,58	5,40	4,23	3,03	1,84	0,25	″	8
8,05.....	8,5	7,84	6,79	5,73	4,67	3,61	2,55	1,48	″	
7,15.....	8,5	7,92	6,98	6,04	5,10	4,16	3,21	2,26	1,31	9

III.

l.	DISTANCES INTERNODALES.								SYSTÈMES de nodales.
	$r_1 - r_2$.	$r_2 - r_3$.	$r_3 - r_4$.	$r_4 - r_5$.	$r_5 - r_6$.	$r_6 - r_7$.	$r_7 - r_8$.	$r_8 - r_9$.	
......	....	....	....	....	....	....	....	....	
cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
25....	2,05	3,81	"	"	"	"	"	"	3
24....	1,97	3,51	"	"	"	"	"	"	
23....	1,89	3,23	"	"	"	"	"	"	
22....	1,80	2,96	"	"	"	"	"	"	
21,46.	1,76	2,80	"	"	"	"	"	"	
21....	1,75	2,72	3,78	"	"	"	"	"	4
20....	1,64	2,60	3,46	"	"	"	"	"	
19....	1,55	2,48	3,11	"	"	"	"	"	
18....	1,48	2,34	2,86	"	"	"	"	"	
17....	1,39	2,22	2,41	"	"	"	"	"	
16,1..	1,35	2,10	2,11	"	"	"	"	"	
16....	1,33	2,07	2,10	2,93	"	"	"	"	5
15....	1,24	1,96	1,93	2,53	"	"	"	"	
14....	1,16	1,83	1,84	2,13	"	"	"	"	
13....	1,07	1,69	1,71	1,73	"	"	"	"	
12,88.	1,06	1,68	1,69	1,71	"	"	"	"	
12....	0,98	1,57	1,58	1,58	1,99	"	"	"	6
11....	0,91	1,43	1,44	1,46	1,54	"	"	"	
10,73.	0,89	1,40	1,41	1,41	1,42	"	"	"	
10....	0,83	1,30	1,31	1,32	1,32	1,62	"	"	7
9,20.	0,76	1,20	1,20	1,21	1,21	1,21	"	"	
9....	0,74	1,18	1,18	1,18	1,19	1,19	1,59	"	8
8,05.	0,66	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06	1,07	"	
7,15..	0,58	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95	9

En prenant les différences des rayons consécutifs dans chaque ligne horizontale, on forme le Tableau III, qui donne les internodales $i_1 = r_1 - r_2$, $i_2 = r_2 - r_3$, ...

On voit que ces distances vont en augmentant de la circonférence vers le centre dans chaque système (sauf le rayon de la nodale centrale pour les figures de transition), tout en tendant vers l'égalité, à mesure que leur nombre devient plus grand. On y remarque aussi que ces intervalles vont en diminuant lorsqu'on passe d'un système au suivant, c'est-à-dire que les nodales se resserrent alors de plus en plus, ce qui est d'ailleurs évident d'après leur mode de production.

Nota. — En ajoutant le rayon de la nodale centrale aux intervalles correspondants, on a, dans tous les cas, une somme égale au rayon de la pellicule totale, $8^{cm},5$ dans le cas particulier de nos expériences, le diamètre du cadre étant de $0^{m},17$.

A part donc le premier intervalle i_1 et le rayon r_n de la nodale centrale, qui font exception pour les raisons précitées, nous avons vu que les internodales tendent vers l'égalité, pour chaque système, à mesure que le nombre des nodales devient plus grand. Pour le système de cinq nodales, il est déjà très difficile de constater expérimentalement des différences dans ces intervalles. La construction graphique, dont nous allons parler, peut seule la mettre en évidence. Quand les nodales sont très nombreuses, comme dans le cas où elles sont provoquées par des sons élevés, elles paraissent toutes équidistantes. Il serait impossible alors de constater, par des mesures directes, des différences appréciables dans les internodales. On a donc, en général,

$$r_1 - r_2 < r_2 - r_3 = r_3 - r_4 = r_4 - r_5 = \ldots = r_{n-2} - r_{n-1} < r_n,$$

ou

$$i_1 < i_2 = i_3 = i_4 = \ldots = i_{n-1} < r_4.$$

Le Tableau III montre encore que, pour un même diamètre de pellicule, *les nombres de nodales sont inversement proportionnels aux différences des rayons consécutifs ou aux internodales moyennes d'un même système.* En effet,

pour $N = 4$ on a $i = 2,10$ à $2,11$,
pour $N' = 8$ on a $i' = 1,05$ à $1,06$;

de même,

pour $N = 4$ on a $i = 2,11$,
pour $N' = 6$ on a $i' = 1,41$.

Généralement

$$\frac{N}{N'} = \frac{i'}{i},$$

i appartenant au même système que N,
i' appartenant au même système que N'.

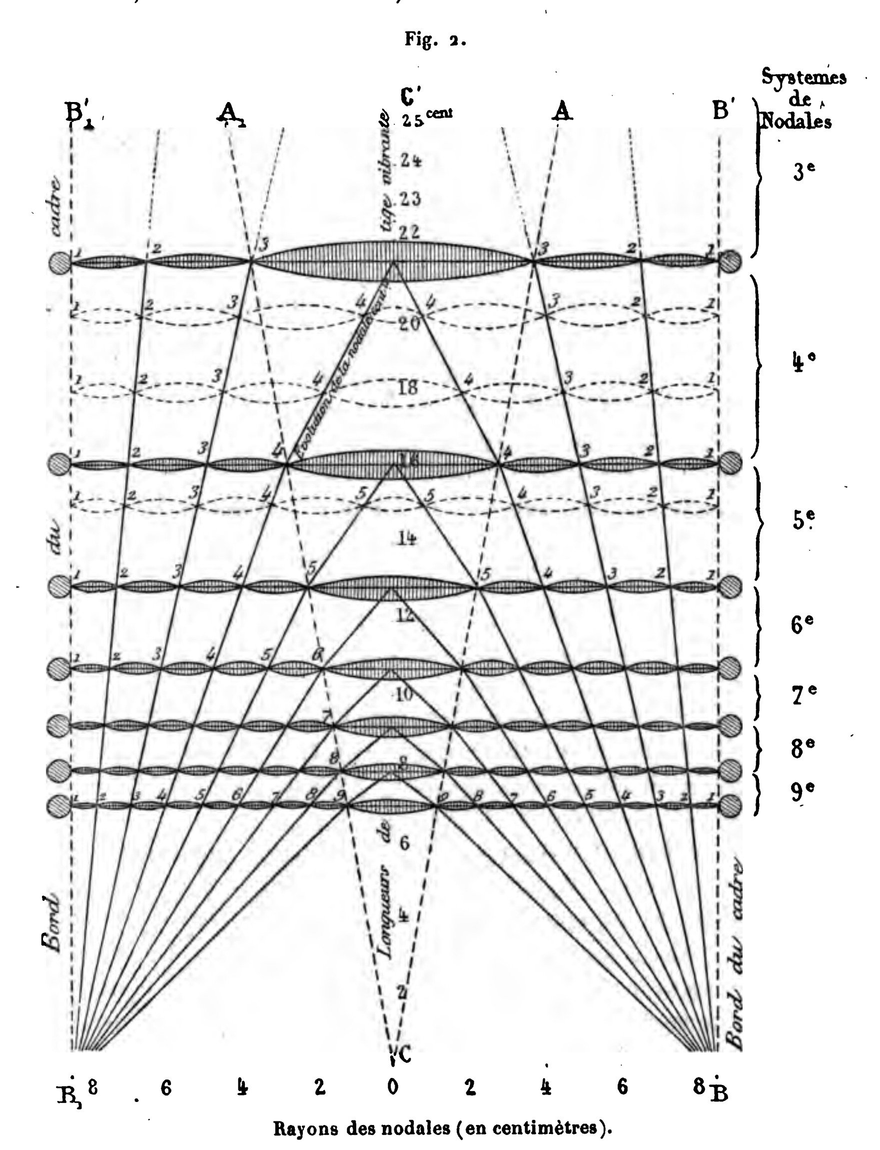
Sans qu'il ait été nécessaire de recourir à l'Analyse mathématique, j'ai pu, à l'aide d'une construction graphique basée sur quelques données expérimentales bien exactes, trouver les rayons des nodales de tous les systèmes possibles avec le cadre employé et pour toutes les longueurs de tige susceptibles d'être mises en expérience, et même au delà.

La *fig.* 2 est la représentation du Tableau II qui précède, ou plutôt, si quelques chiffres ont servi à construire la figure, la majeure partie des résultats ont été relevés sur le tracé de grandeur naturelle, c'est-à-dire de dimensions doubles de celles de la *fig.* 2, puis contrôlés de nouveau par l'observation directe.

Nous avons vu qu'entre deux systèmes consécutifs de nodales les formes de ces lignes perdaient d'autant plus de leur netteté et de leur fixité qu'elles s'éloignaient davantage de l'un ou de l'autre système voisin. Cependant, en se fondant sur la loi de continuité, nous avons pu représen-

ter, sans erreur sensible, les dimensions de ces nodales

Fig. 2.



Rayons des nodales (en centimètres).

pour toutes les longueurs de tige intermédiaires, bien

que les mesures directes n'aient pu être prises que dans le voisinage des longueurs correspondant à des systèmes parfaitement développés.

Cette *fig.* 2, qui donne les sections diamétrales d'une pellicule en vibration, qui représente les relations entre les longueurs de tige vibrante et les rayons des nodales, qui enfin montre les évolutions des nodales centrales des divers systèmes, cette figure, dis-je, a été construite de la manière suivante.

La droite CC′ est le lieu des centres de toutes les nodales concentriques pour toutes les longueurs de tige vibrante; les droites BB′, $B_1B'_1$ limitent les bords du cadre pour ces diverses longueurs. L'expérience ayant montré (comme nous l'avons vu p. 318) que, avec le cadre de $0^m,17$ de diamètre qui a servi à ces expériences particulières, les longueurs de tige vibrante correspondant aux systèmes de

3, 4, 5, 6, ...

nodales étaient de

$21^{cm},46$, $16^{cm},1$, $12^{cm},88$, $10^{cm},73$, ...

pour les diamètres maxima des ondes des nodales centrales, on a mené à ces distances des droites perpendiculaires à l'axe CC′ et terminées à BB′, $B_1B'_1$. Elles sont donc les diamètres des pellicules en repos.

Après avoir mesuré avec soin et un grand nombre de fois, par divers moyens, les diamètres maxima des ondes centrales et en avoir porté les longueurs sur leurs lignes respectives, il s'est trouvé que le lieu de chacune des extrémités de ces diamètres, ou plutôt de ces rayons, était sensiblement sur une ligne droite CA ou CA′ partant de l'origine O.

La détermination des nodales suivantes a fourni une construction analogue. Joignant ensuite à B et B_1 les points d'intersection de la ligne CA avec les lignes diamétrales,

on a eu le canevas des nodales de tous les systèmes et de tous les ordres.

Les petits cercles tangents aux droites BB′ et $B_1B'_1$ représentent les sections du cadre dans les différentes expériences.

J'ajouterai encore quelques mots aux détails qui précèdent. J'ai pu déterminer avec une précision suffisante le rayon de la nodale la plus rapprochée du centre, non seulement en prenant les moyennes des nombreuses séries d'expériences, mais en faisant varier la nature des tiges vibrantes. On obtient, en effet, quelle que soit la tige, les mêmes nodales lorsque les nombres de vibrations des tiges deviennent égaux entre eux, le diamètre du cadre demeurant constant. C'est là un moyen de contrôle assez avantageux. En se servant de minces lattes en bois (très usitées dans le tracé des courbes), on pouvait préciser, avec plus d'exactitude qu'en employant les lames d'acier, le point précis où la nodale centrale se montrait la plus étroite et la plus nette possible pour de très légères impulsions données à ces baguettes. La nodale la plus près du bord peut encore être déterminée assez exactement, quoiqu'elle varie très peu, à partir du sixième système. Quant aux autres nodales, il est généralement très difficile d'évaluer leurs rayons ; mais ici la construction géométrique (*fig.* 2) nous vient en aide. Elle montre, d'autre part, l'évolution de la nodale centrale depuis sa naissance jusqu'à son entier développement.

Pour éviter de donner trop d'étendue à la *fig.* 2, j'ai dû supprimer toute la partie supérieure que j'avais réalisée sur un tracé complet, de grandeur naturelle ; mais cette lacune est faible à combler. Il ne manque en effet, à cette figure réduite de moitié, et au Tableau II qui lui correspond, que le rayon de la nodale unique qui apparaît sur la pellicule lorsque la longueur de tige vibrante est de $32^{cm},2$ (système binodal). Ce rayon a été déterminé de deux

manières, d'une part graphiquement, sur la figure complète en prolongeant la droite CA jusqu'à sa rencontre avec la ligne diamétrale menée à la distance $l = 0^{m},322$, d'autre part expérimentalement par une mesure directe de ce rayon sur la pellicule même. Pour cela, j'ai employé une lame d'acier de $0^{m},35$ de longueur et de même épaisseur que celle de $0^{m},25$. Dans une série d'expériences, j'ai trouvé comme distance moyenne du bord du cadre à cette nodale $i_1 = 2^{cm},67$, par conséquent (le diamètre du cadre étant de $0^{m},17$) $8^{cm},50$, — $2^{cm},67$ ou $r_2 = 5^{cm},83$ pour le rayon cherché, dont le diamètre, évalué directement, a donné aussi le même résultat moyen. Ce rayon étant porté sur la ligne diamétrale à la distance $l = 0^{m},322$, son extrémité s'est trouvée encore sur la ligne CA, comme celle des autres rayons des nodales centrales des divers systèmes, ce qui prouve la concordance entre l'expérience et la construction graphique. Il faut dire, toutefois, que la longueur de tige à laquelle correspondait la nodale la plus nette ne coïncidait pas tout à fait avec celle qu'exige le calcul : elle était, en moyenne, de $0^{m},318$ au lieu de $0^{m},322$. Cette différence minima de $0^{m},004$ pour une longueur aussi grande et une nodale aussi peu caractérisée que celle dont il s'agit s'explique suffisamment d'ailleurs par tous les détails qui précèdent et ne saurait infirmer en rien l'exactitude des lois que nous avons trouvées pour l'ensemble de tous les autres systèmes en concordance parfaite avec l'expérience, le calcul et la construction graphique.

Je veux encore aller au-devant d'une objection. On pourrait dire qu'en continuant la construction de la *fig.* 2 elle ne correspondrait pas au cas où il n'y a d'autre nodale que celle du bord du cadre, la ligne CA prolongée n'aboutissant pas à la droite BB' à la distance de $0^{m},644$ qu'exigerait la première loi [1]. Je répondrai que la construction qui

---

[1] Cette rencontre a lieu, en effet, à la distance de $0^{m},465$ environ, ce

aboutirait ainsi, donnerait pour chaque système des internœuds égaux entre eux, y compris les deux extrêmes, ce qui est tout à fait contraire à l'expérience. La construction de la *fig.* 2 donne la position des nodales pour les systèmes de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 nodales, mais elle serait en défaut pour le premier système et peut-être aussi pour le second. La raison en est que le premier et le dernier intervalle sont toujours, comme nous l'avons vu, très différents des autres dans tous les systèmes. Il n'est donc pas étonnant qu'ils fassent ici exception à la règle générale. Ce qu'il y a de certain, c'est que la construction graphique complète (grandeur naturelle) est en concordance parfaite avec l'expérience. La vérification en est toujours facile à faire.

Veut-on savoir quel devrait être le nombre de vibrations par seconde de la tige d'acier pour que la pellicule oscillât tout d'une pièce, avec sa seule nodale au bord du cadre, c'est-à-dire pour une longueur de tige égale à $0^m,644$? On a pour résoudre la question les données suivantes :

L'expérience indique que

Pour $l = 16^{cm},1$, système de quatre nodales, la tige d'acier donne la note........ *sol*$_2$

Pour $l = 32^{cm},2$, système de deux nodales, la tige rend le son........ *sol*$_{-1}$

Pour $l = 64^{cm},4$, système uninodal, le son (s'il était possible) serait........ *sol*$_{-3}$

D'autre part, *sol*$_2$ correspond à 387,5 vibrations simples, donc *sol*$_{-3}$ correspondrait à $\frac{387,5}{16} = 24,2$ vibrations simples.

Enfin, pour généraliser la question de position des nodales relativement aux systèmes complètement développés, on

---

qui prouve que la force qui tend à propager le mouvement vibratoire l'emporte sur l'action retardatrice due à l'adhérence de la pellicule au cadre.

peut exprimer les rayons des nodales du Tableau II en fonction de celui de la pellicule pris pour unité, ce qui donne le Tableau suivant (IV) :

IV. — *Rapports des rayons des nodales à celui de la pellicule* r_1 *pris pour unité.*

NOMBRES de nodales N.	r_2.	r_3.	r_4.	r_5.	r_6.	r_7.	r_8.	r_9.
	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
2..........	0,6859	"	"	"	"	"	"	"
3..........	0,7929	0,4635	"	"	"	"	"	"
4..........	0,8411	0,5941	0,3459	"	"	"	"	"
5..........	0,8753	0,6776	0,4788	0,2776	"	"	"	"
6..........	0,8950	0,7306	0,5647	0,3988	0,2318	"	"	"
7..........	0,9106	0,7694	0,6282	0,4859	0,3435	0,2011	"	"
8..........	0,9223	0,7988	0,6741	0,5494	0,4247	0,3000	0,1741	"
9..........	0,9317	0,8212	0,7106	0,6000	0,4894	0,3776	0,2656	0,1541

Le Tableau IV a été calculé d'après les nombres relevés sur le tracé graphique de grandeur naturelle, basé lui-même sur des expériences faites avec un cadre de $0^m,17$ de diamètre intérieur ; mais, en répétant les mêmes expériences avec des cadres de diamètres différents, on arrive à des résultats moyens qui ne diffèrent pas sensiblement des précédents ; c'est ce qui doit résulter d'ailleurs de la relation établie entre les diamètres et les nombres de nodales.

Ainsi, de quelque manière qu'un système de nodales ait été produit, avec un cadre de diamètre quelconque, les rayons des nodales obtenues sont toujours dans les mêmes rapports entre eux et avec le rayon de la pellicule. Les rapports du Tableau IV présentent donc tous les caractères de généralité que l'on peut exiger.

Identité des pellicules et des bulles. — Si l'on veut comparer les pellicules savonneuses aux bulles sphériques

de même nature, il faut d'abord les ramener au même diamètre. A cet effet, on imagine une section diamétrale (verticale) faite dans la bulle que l'on considère, et l'on suppose sa circonférence développée en ligne droite (il suffit pour cela de multiplier son diamètre par $\pi = 3,14$). La longueur de cette circonférence représentera le nouveau diamètre de la bulle, et l'on trouvera, pour la pellicule de ce dernier diamètre, des résultats identiques à ceux de la bulle développée, toutes les autres conditions étant d'ailleurs les mêmes.

Il est évident que, s'il s'agit d'une bulle hémisphérique, c'est la demi-circonférence qu'il faudra rectifier.

Moyennant cette considération, tout est pareil entre les bulles et les pellicules.

Relation entre les nodales des pellicules et celles qu'on produit à la surface des liquides. — J'ai cherché quel rapport il pouvait y avoir entre les nombres de nodales d'une pellicule et celles du liquide générateur pour un même diamètre et une même longueur de tige vibrante.

L'expérience a donné les résultats suivants :

Pellicule..	$d = 17^{cm}$	$l = 16^{cm},1$	$N = 4$
Liquide...	$d' = 17^{cm}$	$l' = 15^{cm},7$	$N' = 24$ à 25

d'où

$$N' = 6N,$$

D'autre part, ce n'est pas seulement avec la dissolution savonneuse que ce rapport a lieu, mais avec l'eau pure, avec le mercure et généralement avec tous les liquides, car les internodales ont ici la même valeur pour une même vitesse vibratoire de l'excitateur.

Comme je me propose de faire une étude particulière sur la relation qui peut exister entre les longueurs des internodales liquides et les nombres de vibrations correspondants, je n'entrerai pas actuellement dans plus de détails sur cette question.

Je ne voudrais pas sortir de mon sujet en parlant longuement ici des formes vibratoires des surfaces liquides ; je ne puis cependant, à cette occasion, passer sous silence une idée qui se rattache intimement à nos expériences sur les pellicules. Sans doute une surface liquide, étant d'une mobilité très grande, supérieure à celle d'une pellicule savonneuse, doit vibrer sous toutes les excitations auxquelles on la soumet. Toutefois, il faut remarquer que le nombre des nodales pour un diamètre déterminé devant être un nombre entier, il en résulte que dans le passage d'un système au suivant il doit y avoir comme pour les pellicules et comme pour les bulles des formes intermédiaires de transition, sinon tout à fait diffuses, du moins manquant de netteté. On conçoit d'ailleurs que pour obtenir la netteté et la fixité des nodales il faut, dans un vase circulaire, que les ondes réfléchies et les ondes directes coïncident dans leur superposition, ce qui ne peut avoir lieu que quand il y a synchronisme parfait entre le rythme du moteur et celui de la surface liquide.

La surface limitée d'un liquide doit donc aussi avoir ses harmoniques ; seulement ils sont, en général, si rapprochés les uns des autres, qu'on ne peut en constater l'existence que pour des vitesses très faibles (en employant notre procédé ordinaire d'excitation), c'est-à-dire quand les zones ont des largeurs comparables à celles qu'on observe sur les pellicules ($0^m,008$ à $0^m,010$).

En un mot, la surface libre circulaire d'un liquide est assimilable à celle d'une pellicule ; elle présente les mêmes formes vibratoires.

Projection des pellicules. — Lorsqu'on veut projeter par réflexion des rayons solaires l'image des nodales produites sur une pellicule vibrante, on est fort surpris de voir que cette lame, qui semble si plane, si complètement circulaire dans un cadre de cette forme, apparaît, en projection, d'une défectuosité assez considérable. Les petites rides du bord,

presque imperceptibles, influent à des distances notables sur la forme générale de la pellicule, en exagérant la convergence ou la divergence des rayons réfléchis, et donnent à l'image l'aspect d'une membrane qui serait tendue par des clous irrégulièrement placés sur une circonférence que l'on ne voit point. Je n'ai pas encore trouvé le moyen de réaliser des pellicules exemptes de ce défaut et présentant une image bien circulaire.

Malgré cet inconvénient, la pellicule se prête à la reproduction des nodales par projection. La tige vibrante qui leur donne naissance est munie de son verre de montre, que l'on place derrière la pellicule, à la distance de $0^m,01$ ou $0^m,02$.

Nous savions déjà, par les expériences précédentes, que la pellicule savonneuse est d'une grande sensibilité; sa projection nous montre cette propriété extrêmement développée. Lorsque la pellicule est exposée aux rayons solaires, qui en renvoient l'image sur un écran placé à 2^m ou 3^m de distance, on ne peut, dans le voisinage, faire le plus léger mouvement sans qu'il se traduise par une déformation ou des vibrations de la pellicule, ou l'apparition d'une facule centrale très brillante, accompagnée de rayons passant par les points qui faisaient plisser la pellicule au repos. Une porte que l'on ferme à un ou deux étages inférieurs met la lame mince en mouvement violent.

Par un léger choc avec l'ongle sur le support en bois qui soutient le cadre de la pellicule, on fait naître des nodales nombreuses, serrées, toujours concentriques, quoiqu'un peu déformées, mais très fugitives. Leur durée est cependant suffisante pour produire le phénomène de la superposition ou plutôt de la juxtaposition des nodales de différents systèmes simultanés.

D'autre part, lorsque le rythme du moteur ne coïncide pas avec celui que la pellicule peut prendre dans les conditions où elle se trouve, on voit, après un certain nombre

de vibrations, d'amplitudes variables, des temps d'arrêt de l'image à intervalles réguliers; l'image totale passe par un maximum (le diamètre est doublé, triplé), puis par un minimum (facule centrale). C'est un phénomène qui rappelle celui des battements en Acoustique.

J'ajouterai que mon but, en recevant les rayons solaires sur une pellicule savonneuse placée horizontalement ou à peu près, était de constater et de mesurer sa concavité. Je pensais que, par suite de son poids, si faible qu'il fût, la pellicule au repos devait affecter la forme d'une calotte sphérique, ou plutôt celle d'une surface caténoïdale, et que sa concavité plus ou moins prononcée serait accusée par la distance focale. Ma surprise, en voyant l'image projetée si irrégulière, a égalé ma déception. Néanmoins, on peut constater qu'il y a toujours concentration des rayons lumineux, et par conséquent concavité dans la forme de la pellicule; mais il serait difficile d'évaluer avec quelque exactitude la distance focale.

Note sur la constitution physique des pellicules savonneuses. — En examinant à l'œil nu, à la lumière réfléchie, une pellicule récente, on voit, près des bords du cadre vertical qui la porte, un mouvement rapide qui diminue peu à peu. Au bout de quelques minutes, il y a repos presque complet dans toute l'étendue de la lame mince, si elle a moins de $0^m,10$ de diamètre. J'ai eu la curiosité de suivre à la loupe, puis avec un microscope grossissant, quarante fois en diamètre, le mouvement dont je viens de parler, ou plutôt d'examiner les éléments saisissables de ce déplacement. Lorsque ce mouvement est assez ralenti pour qu'on puisse suivre, dans le champ du microscope, les points mobiles, on voit de petits cercles généralement colorés en rouge, entourés d'une bordure de nuance différente, puis d'une traînée plus ou moins longue en deux sens opposés, le tout sur un fond de teinte complémentaire de celle de la double traînée.

Chacun de ces cercles, je pourrais dire de ces globules, tant ils ressemblent aux globules sanguins flottant dans le plasma, montre des anneaux concentriques au nombre de deux, trois ou quatre, selon leur diamètre, et toujours un point rouge au centre.

Lorsque le fond est vert, rose, violet ou jaune, la bordure et la traînée sont roses, vertes, jaunes ou violettes. Les anneaux et le point central m'ont toujours paru rouges. Les internodales sont de même teinte que la bordure.

Quant aux dimensions absolues de ces globules, elles sont très variées. En général, il y en a qui ont des diamètres de $4^{mm},5$ vus au microscope grossissant quarante fois, ce qui donne, pour leur diamètre réel, $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{8}$ de millimètre; d'autres sont de simples points.

Les distances qui séparent les globules sont très variables avec le lieu observé, le temps écoulé et la grandeur de la pellicule elle-même. On en compte de dix à quatre-vingts, petits ou grands, dans le champ, qui a $6^{cm},5$ dans le microscope mentionné plus haut. Les globules sont disséminés irrégulièrement, comme les constellations dans le ciel; quelquefois certaines places en sont couvertes au point de les faire ressembler à une espèce de voie lactée. C'est surtout dans les bandes irisées qu'on les distingue bien. A la simple loupe on les voit comme des points, en quantités innombrables. Lorsque la partie supérieure de la pellicule perd ses teintes irisées, on n'y rencontre plus de globules.

Si l'on cherche à voir les globules par transmission de la lumière à travers la pellicule, au lieu de les observer par réflexion comme dans les expériences précédentes, on a de la peine à les bien distinguer, car ils sont diaphanes comme la pellicule, paraissant cependant plus épais qu'elle et comme lenticulaires. Sous un éclairement faible et oblique, on les voit plus aisément; mais alors ils ont

perdu toute trace de coloration, le centre restant néanmoins plus foncé.

Quelle est donc la nature de ces globules? Sont-ce des gouttelettes liquides? Sont-ce des bulles d'air emprisonnées dans le tissu pelliculaire, ou des lames minces élémentaires, ou des cavités, ou des agglomérations de matière? Leur transparence, leur épaisseur, leur forme tendraient à faire croire que ce sont des gouttelettes liquides. Cependant on est plutôt porté à les considérer comme de très petites bulles d'air, parce que, lors de la production de la pellicule, les globules forment des courants ascendants et entraînent avec eux de longs filaments. Bientôt ce mouvement s'arrête par suite de la diminution de fluidité de la lame mince. La pellicule devient en effet de plus en plus visqueuse : à la fin, quand elle se brise après une longue durée, elle se réduit à un filament qui n'a plus rien de liquide : c'est comme une toile d'araignée, un fil de la Vierge, un débris de membrane; cet effet est surtout prononcé lorsque la dissolution a déjà une huitaine de jours de date au moins.

Enfin, il y aurait encore à observer le tissu pelliculaire lui-même. Le microscope que j'avais à ma disposition, et dont le grossissement pouvait aller à deux cent cinquante fois, ne m'a pas permis de faire actuellement cette étude, qui d'ailleurs sort du cadre des présentes recherches. Il m'a semblé cependant que la structure de la pellicule était analogue à celle des tissus organiques, c'est-à-dire composée de cellules plus ou moins lâches.

En résumé, les pellicules circulaires de liquide saposaccharique présentent, relativement à leur mode vibratoire, la plus grande analogie avec les bulles sphériques ou, mieux, hémisphériques : elles ont les mêmes systèmes de nodales; elles offrent des difficultés de même ordre dans l'évaluation des longueurs de tige vibrante correspondant à des sys-

tèmes déterminés de nodales; elles montrent des formes évolutives comparables à celles des bulles; en un mot, elles suivent les mêmes lois que ces dernières dans leur mode vibratoire et donnent lieu aux mêmes rapprochements à l'égard des plateaux circulaires. Il n'est pas jusqu'au mode d'excitation qui ne puisse être identifié dans les deux cas.

Toutefois, les modes de production, d'observation et de projection, les dimensions, la section normale sont autant de différences entre les deux phénomènes.

Le procédé que j'ai employé pour mettre en évidence les formes vibratoires des pellicules, sans être d'une grande précision relativement aux mesures, est néanmoins si délicat, par suite de l'extrême sensibilité de la pellicule, qu'il permet de constater les effets dus à la variation d'épaisseur de cette pellicule pendant une expérience de deux ou trois minutes, et même d'évaluer numériquement cette diminution d'épaisseur.

En ce qui concerne la seconde Partie, l'expérience a montré que les intervalles entre deux nodales consécutives d'un même système tendent vers l'égalité à mesure que le nombre de ces lignes augmente, mais que les deux intervalles extrêmes font exception, l'un à cause de l'adhérence de la pellicule au cadre, l'autre à cause de la grande amplitude des oscillations de la zone centrale, le premier restant plus petit, le second plus grand que les intervalles voisins.

Les mesures des rayons ou des diamètres des nodales centrales de chaque système et d'un certain nombre d'internodales ont été prises directement au compas, sur la pellicule même. Les principaux chiffres ainsi obtenus ont servi de base à une construction graphique qui donne les rayons des deuxième, troisième, quatrième, etc., neuvième systèmes, ainsi que les diverses grandeurs que les nodales centrales

affectent dans leurs évolutions, en passant d'un système au suivant.

Les rapports des rayons des nodales d'un même système ne-changeant pas, quel que soit le diamètre du cadre employé (à cause des relations établies entre les diamètres et les nombres de nodales), il en résulte qu'en prenant pour unité le rayon de la pellicule, les autres rayons se trouvent exprimés d'une manière générale.

Les sections diamétrales d'une pellicule et d'une bulle vibrantes de même système présentent des figures identiques quand on développe la circonférence de la bulle suivant une ligne droite et que cette longueur est égale au diamètre de la pellicule.

Les surfaces liquides circulaires soumises au même mode d'excitation que les pellicules en suivent toutes les lois; mais la largeur des internodales est environ six fois plus petite sur les liquides que sur les pellicules, pour une même vitesse vibratoire de l'excitateur.

Enfin, l'examen microscopique nous montre la pellicule parsemée d'une multitude innombrable de globules dont les plus gros n'atteignent pas $0^{mm},1$ et qui, vus à la lumière réfléchie, présentent, chacun deux, trois et même quatre anneaux concentriques colorés en rouge, entourés d'une enveloppe à contour diffus et d'une double traînée de teinte complémentaire de celle du fond où flottent ces globules, qui sont de très petites bulles d'air emprisonnées dans le tissu pelliculaire.

SUR LA FORMATION DU CHLOROFORME PAR L'ALCOOL ET LE CHLORURE DE CHAUX : ÉQUATION DE LA RÉACTION ET CAUSE DU DÉGAGEMENT D'OXYGÈNE QUI S'Y MANIFESTE.

NOTE DE M. A. BÉCHAMP.

Les auteurs, en général, se dispensent d'expliquer la réaction par laquelle l'alcool et le chlorure de chaux engendrent le chloroforme. Quant à ceux qui ont tenté de l'expliquer, ou bien ils ne sont pas d'accord, ou ils l'expriment par des équations inacceptables.

Soubeyran [1], Liebig [2], Ch. Gerhardt [3] se bornent à décrire la préparation sans l'expliquer.

Plusieurs auteurs parlent d'une réaction vive et d'un boursouflement; il y en a qui expliquent ce dernier phénomène par un dégagement gazeux d'acide carbonique. MM. Huraut et Larocque [4], qui ont heureusement modifié le procédé de Soubeyran, ne parlent pas de dégagement de gaz.

Pour expliquer la réaction, l'un des auteurs s'exprime ainsi : « On peut se rendre compte de la formation du chloroforme par l'action du chlorure de chaux sur l'alcool, en se rappelant que le chlorure de chaux est un agent à la fois oxydant et chlorurant. L'alcool, en absorbant $2^{éq}$ d'oxygène, peut se scinder en acide formique et en

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 799.

[2] LIEBIG, *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 576.

[3] GERHARDT, *ibid.*, t. I, p. 600.

[4] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 103.

gaz des marais :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^2H^2O^4 + C^2H^4.$$

Sous l'influence du chlore, le gaz des marais se convertit en chloroforme et l'acide formique en acide carbonique :

$$C^2H^2O^4 + Cl^2 = H^2Cl^2 + C^2O^4.$$

La réaction donne lieu, en effet, à un dégagement considérable d'acide carbonique [1]. » L'auteur de l'article CHLOROFORME du *Dictionnaire de Chimie* de M. Ad. Wurtz dit également : « C'est le boursouflement produit par le dégagement de l'acide carbonique qui nécessite pour cette opération l'emploi de vases de grandes dimensions. »

M. Troost [2] s'exprime ainsi : « L'alcool ordinaire, sous l'influence de l'oxygène de l'hypochlorite, donne

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^2H^4 + C^2H^2O^4.$$

Le chlore, agissant sur C^2H^4, donne C^2HCl^3. » Mais il ne parle pas de dégagement gazeux.

M. Naquet [3] approche un peu plus de la vérité lorsqu'il dit : « La théorie de cette réaction est simple : il se produit d'abord du chloral par l'action du chlore sur l'alcool et celui-ci est dédoublé par la chaux libre en chloroforme et formiate de chaux. » Il n'est pas question de dégagement gazeux.

Dans le système de M. Wurtz et de M. Troost, le chlorure de chaux ne fournit que 2éq d'oxygène pour 8éq de chlore : que devient le reste de l'oxygène? Quant à M. Naquet, il n'explique pas comment se forme le chloral et ne rend pas compte du boursouflement et du dégagement de gaz.

---

(1) AD. WURTZ, *Traité élémentaire de Chimie médicale*, t. II, p. 129.

(2) *Traité de Chimie*, p. 678, 4e édition.

(3) *Principes de Chimie*, t, II. p. 96, 3e édition.

Il y a longtemps que, dans mes Leçons à la Faculté de Médecine de Montpellier, pour la clarté de l'enseignement, pour l'enchaînement des idées et pour rattacher la réaction à l'expérience célèbre qui a contribué à fonder la théorie des substitutions, j'ai essayé de me rendre compte de la réaction et d'expliquer le boursouflement et le dégagement gazeux qui se manifestent à un moment donné. Je me suis convaincu que ce gaz n'est pas l'acide carbonique, n'en contient même pas une trace appréciable : c'est de l'oxygène, presque pur. Ce dégagement peut avoir deux causes : la réaction même qui fournit le chloroforme ou une décomposition particulière de l'hypochlorite, ce qui, pour expliquer la réaction, conduit à deux systèmes d'équations, tous les deux calqués sur celle que M. Dumas a publiée jadis et qui est dans la mémoire de tous les chimistes : il se forme d'abord $C^4H^4O^2$ par la déshydrogénation, sans substitution, de l'alcool; puis naît le chloral par substitution et c'est celui-ci qui, en présence de l'hydrate de chaux, produit le chloroforme.

Premier système. — Il suppose que la déshydrogénation de l'alcool se fait par le chlore, comme dans l'équation de M. Dumas, l'acide hypochloreux se décomposant en chlore qui réagit et en oxygène qui se dégage :

1° $$C^4H^6O^2 + Cl^2 = 2\,HCl + C^4H^4O^2,$$

2° $$C^4H^4O^2 + Cl^6 = 3\,HCl + C^4HCl^3O^2,$$

3° $$C^4HCl^3O^2 + CaOHO = C^2HO^3CaO + C^2H^3Cl.$$

$8^{éq}$ d'hypochlorite (8 CaO, ClO) interviendraient et $8^{éq}$ d'oxygène deviendraient libres. Le dégagement d'oxygène est expliqué, sans doute; mais c'est beaucoup d'oxygène, et il faut convenir qu'on ne s'explique pas aisément cette décomposition de l'acide hypochloreux et ce chlore agissant sur l'alcool en présence des masses énormes d'hydrate de chaux qui existent dans le mélange réagissant.

Second système. — Il suppose que l'alcool va s'attaquer à l'acide hypochloreux lui-même, dans l'hypochlorite, dont le chlore et l'oxygène, à la fois, enlèvent à l'alcool l'hydrogène pour le constituer à l'état de $C^4H^4O^2$ [1], après quoi, l'oxygène et le chlore agissant toujours simultanément, l'un enlève l'hydrogène, auquel l'autre se substitue pour produire le chloral que l'hydrate de chaux dédouble. On aurait donc successivement

$$1^o \left\{ \begin{array}{l} C^4H^6O^2 + ClOCaO = HO + HCl + CaO + C^4H^4O^2 \\ \qquad = 2HO + CaCl + C^4H^4O^2, \end{array} \right.$$

$$2^o \left\{ \begin{array}{l} C^4H^4O^2 + 3ClOCaO = 3HO + 3CaO + C^4HCl^3O^2 \\ \qquad = 3CaOHO + C^4HCl^3O^2, \end{array} \right.$$

$$3^o \quad C^4HCl^3O^2 + CaOHO = C^2HO^3CaO + C^2HCl^3,$$

et ces trois équations, par l'élimination des termes communs aux deux membres, se réduisent à une seule qui représente l'équilibre final :

$$C^4H^6O^2 + 4ClOCaO = CaCl + 2Ho + 2CaOHO + C^2HO^3CaO + C^2HCl^3,$$

laquelle fait clairement voir que, si l'acide formique était oxydé pour faire de l'acide carbonique, celui-ci naîtrait en présence d'une quantité plus que suffisante de chaux pour le retenir, puisqu'à l'hydrate qui se produit s'ajoute celui que comporte le procédé Huraut et Larocque. Cette équation, toutefois, n'est vraie que s'il est prouvé que pendant la réaction qui produit le chloroforme il ne se dégage pas de gaz, oxygène ou autre. Mais, si elle résume toute la réaction, d'où vient l'oxygène dont j'ai parlé, et quelle est la cause du boursouflement qui a préoccupé certains auteurs?

---

[1] On conçoit, en effet, puisque l'alcool donne $C^4H^4O^2$ par le chlore comme par l'oxygène seuls, qu'il le donne par les deux agissant à la fois dans ClO.

L'oxygène doit venir de l'hypochlorite, sans doute. Mais, d'après les auteurs, voici dans quelles circonstances le chlorure de chaux en dégage : 1° quand on le chauffe au rouge sombre avec un peu de chaux éteinte (H. Sainte-Claire Deville) ; 2° quand on le fait bouillir en solution concentrée avec un peu de peroxyde de cobalt (formé en ajoutant un peu de sel de cobalt à la solution) (Fleitmann) ; 3° ou bien quand on remplace le peroxyde de cobalt par l'hydrate de peroxyde de fer ou par le bioxyde de cuivre (Bœttger).

Évidemment, aucune de ces circonstances n'est réalisée dans la préparation du chloroforme. Pour résoudre le problème et vérifier l'équation, j'ai fait les expériences suivantes :

I. J'ai mis le mélange (100^{gr} de chlorure de chaux, 50^{gr} de chaux préalablement éteinte et 400^{cc} d'eau) dans une cornue munie d'un récipient et d'un tube abducteur pour recueillir les gaz. Lorsque la température eut atteint environ 80° C., on y a introduit 15^{gr} de chloroforme (la quantité que produirait le mélange avec l'alcool) : aussitôt boursouflement et distillation du chloroforme ; pendant cette distillation, dégagement d'un peu d'air. Bientôt après, la température s'étant élevée jusqu'à l'ébullition du mélange, le dégagement gazeux a commencé, d'abord mélange d'air et d'oxygène, puis oxygène très pur, sans trace d'acide carbonique. Le contenu de la cornue devient d'un beau rouge par la formation d'un peu d'hypermanganate, grâce à la chaux, qui était manganésifère.

II. Le même mélange de chlorure de chaux, de chaux et d'eau, en même quantité, est chauffé seul. Dès que la température eut atteint le degré de son ébullition, le dégagement gazeux commença et bientôt on put recueillir de l'oxygène pur. Le mélange devient d'un beau rouge. La chaux est-elle une condition de ce dégagement ? L'expérience suivante répond à la question.

III. 100gr de chlorure de chaux et 400cc d'eau, sans aucune addition, sont portés à l'ébullition dans le même appareil. Le dégagement commence presque aussitôt, et bientôt on recueille de l'oxygène pur jusqu'à ce que le mélange dans la cornue se soit desséché. Le contenu de la cornue devient aussi d'un beau rouge. Le chlorure de chaux peut donc dégager de l'oxygène sans aucune addition dans ces circonstances.

J'étudie le phénomène au point de vue des applications.

IV. La préparation du chloroforme est reprise. Le mélange (100gr de chlorure de chaux, 50gr de chaux vive préalablement éteinte et 400cc d'eau) est porté à environ 80°C.; on y ajoute alors 16gr d'alcool à 90°C : presque aussitôt la réaction et le boursouflement se manifestent; le chloroforme distille en même temps. Aussi longtemps que le chloroforme distille, le gaz dégagé n'est que de l'air dilaté. Lorsque tout le choroforme eut distillé et que la température se fut élevée, un dégagement abondant d'oxygène se produisit, très pur, sans acide carbonique. Dans ces conditions, le contenu de la cornue ne devient pas rouge.

V. Enfin je me suis assuré que, si dans la préparation du chloroforme on supprime la chaux, il ne se dégage pas non plus d'acide carbonique. L'opération a été faite dans les conditions suivantes : 200gr de chlorure de chaux, 800gr d'eau et 32gr d'alcool à 90°C. L'alcool a été ajouté lorsque la température du mélange eut atteint 80°C. Le gaz dégagé a été successivement recueilli et examiné.

Gaz recueilli après l'introduction de l'alcool, pendant la distillation du chloroforme.

1000cc de gaz ne subissant aucune diminution par la potasse : c'est de l'air presque pur.

1100cc de gaz ne subissant aucune diminution par la

potasse; ne rallumant pas la bougie ayant un point en ignition.

Gaz recueilli après la distillation du chloroforme.

500^{cc} de gaz ne subissant pas de diminution par la potasse. Il rallume l'allumette ayant un point en ignition.

2150^{cc} d'oxygène contenant un peu de chlore, sans trace d'acide carbonique (1).

Ainsi, dans 4750^{cc} de gaz recueillis, pas une trace d'acide carbonique et 2650^{cc} d'oxygène.

En résumé : le chloroforme se produit sans dégagement de gaz ; le boursouflement est dû exclusivement au chloroforme qui se trouve dans un milieu dont la température est plus élevée que son point d'ébullition, et grâce à la tension de sa vapeur; le dégagement gazeux ne commence que lorsqu'il a complètement distillé et que la température s'élève pour atteindre celle qui est nécessaire pour faire bouillir le mélange de chlorure de chaux et d'eau. Bref, c'est le second système d'équations que l'expérience confirme.

SUR LA COMPRESSIBILITÉ DES GAZ SOUS DE FORTES PRESSIONS;

PAR M. E.-H. AMAGAT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — COEFFICIENTS DE DILATATION.

INTRODUCTION.

En 1869, lorsque j'ai fait connaître les résultats de mes premières recherches relatives au rôle de la température

(1) On a mis fin à l'opération tandis qu'il se dégageait encore de l'oxygène.

dans la compressibilité des gaz, il n'avait été fait sur ce sujet aucune expérience directe; on citait seulement la conclusion de Regnault relative à l'acide carbonique à 100°. A cette température, la densité de ce gaz étant sensiblement indépendante de la pression aux pressions voisines de 1^{atm}, on peut en conclure que dans ces conditions il suit sensiblement la loi de Mariotte. Toutefois, la conclusion de Regnault a dû être légèrement modifiée. J'étais arrivé à ce résultat qu'à 100° l'acide carbonique, quoique s'écartant moins de la loi qu'à la température ordinaire, présente encore une divergence sensible, et M. Blaserna a montré peu de temps après que le désaccord provenait d'une erreur qui s'était glissée dans le calcul numérique de Regnault (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, 1869). M. Blaserna était lui-même arrivé à une conclusion analogue dans un travail purement théorique inséré aux *Annales de Chimie et de Physique* en 1865 (t. V).

En 1872, j'ai publié l'ensemble de mes recherches sur ce sujet (*Annales de Chimie et de Physique*, 1873, t. XXIX). J'avais étudié l'ammoniaque jusqu'à 100°, l'acide sulfureux et l'acide carbonique jusqu'à 250°, l'air et l'hydrogène jusqu'à 320°.

On pensait alors qu'à des températures suffisamment basses tous les gaz se comportaient comme l'acide carbonique, que, la température croissant, les gaz arrivaient à suivre la loi de Mariotte, puis à s'en écarter indéfiniment en sens contraire, comme le fait l'hydrogène dès la température ordinaire. Il en résultait naturellement que l'azote que j'ai montré suivre la loi de Mariotte jusqu'à 100° entre 1^{atm} et 2^{atm} devait présenter un écart négatif au-dessus de cette température, et que l'hydrogène, de plus en plus chauffé, continuerait à présenter un écart toujours négatif et de plus en plus grand; mais, l'expérience m'ayant montré qu'à 200° l'écart de l'air toujours sensiblement nul ne pa-

raît pas, d'après la forme des courbes, tendre à devenir négatif, et que celui de l'hydrogène paraît s'annuler au lieu d'augmenter en restant négatif, j'en ai conclu naturellement que l'effet de la température était de rapprocher les deux gaz de la loi, en diminuant la compressibilité du premier et en augmentant celle du second.

On verra plus loin que la conclusion relative à l'hydrogène est rigoureuse, mais que pour l'air l'interprétation des résultats doit être changée; on verra en même temps qu'il était impossible d'arriver à trouver les lois générales tant qu'on se bornait à opérer dans des limites de pression dans lesquelles le sens des résultats commence à peine à se dessiner, et que les lois n'apparaissent clairement dans leur ensemble qu'à la condition de pousser les expériences jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères; qu'enfin tout ce qu'on savait sur la compressibilité des gaz ne pouvait en rien faire soupçonner les lois que j'établirai plus loin.

Je n'entrerai dans aucun détail relativement aux formules par lesquelles divers physiciens ont cherché à représenter l'effet de la température sur la compressibilité des gaz, parce que ces formules, en général purement empiriques, ne sont applicables que dans des limites de pression très restreintes, et que j'aurai l'occasion d'en parler plus tard dans un travail qui portera spécialement sur les faibles pressions.

Dans le cours de mes expériences, j'ai eu l'occasion de montrer que, même en tenant compte du volume atomique, les divergences de la loi de Mariotte ne peuvent pas s'expliquer seulement par la considération d'une pression intérieure tendant à rapprocher les molécules, car cette pression serait différente, pour une même distance moyenne des molécules, suivant la température du gaz; je reviendrai plus tard sur ce point et je compléterai cette démonstration quand je comparerai les résultats auxquels je suis

arrivé avec ceux auxquels conduit la théorie de M. Hirn.

Dans ces derniers temps, M. Winkelmann a fait connaître les résultats d'expériences exécutées sur l'éthylène entre 0° et 100° et entre 1^{atm} et 2^{atm}. Il a constaté qu'à 100° ce gaz suit plus régulièrement la loi de Mariotte qu'à 0° : c'est aussi ce que j'avais constaté sur tous les gaz sur lesquels j'avais opéré jusqu'à 100°, 250° et 320°.

En dehors de ces expériences et de celles relatées dans le travail classique de M. Andrews sur le point critique, je crois qu'il n'existe pas d'autres données expérimentales que celles qui sont consignées dans le Mémoire où j'ai résumé mes recherches.

Quant aux lois suivant lesquelles se modifie la compressibilité des gaz sous de très fortes pressions quand on fait varier la température, elles sont complètement inconnues ; c'est dans le but de combler cette lacune importante que j'ai entrepris les recherches qui font l'objet de ce Mémoire.

J'ai étudié les gaz : azote, hydrogène, formène, éthylène et acide carbonique. Quant à l'air et à l'oxygène, j'ai pensé qu'à des températures un peu élevées l'action de ce dernier gaz sur le mercure serait trop rapide pour permettre d'expérimenter, d'autant plus que dans ces conditions les expériences deviennent beaucoup plus longues.

A la température ordinaire, au contraire, les expériences peuvent être conduites très rapidement; une série de six déterminations peut être faite à la rigueur en un quart d'heure et alors l'action devient insensible; aussi ai-je pu dans mon premier travail étudier ces deux gaz (par la méthode de comparaison) sans être arrêté par cette difficulté, dont j'ai, du reste, l'intention de faire une étude à part.

Fig. 1.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL. — MARCHE DES EXPÉRIENCES.

L'appareil qui m'a servi est celui avec lequel j'ai déjà déterminé à la température ambiante la compressibilité des gaz oxygène, air, hydrogène, oxyde de carbone, formène et éthylène, par comparaison avec l'azote; j'en ai dit déjà quelques mots dans mon premier Mémoire sans en donner la description; toutefois, comme dans ce Mémoire je suis entré dans beaucoup de détails relativement à la construction des diverses parties de ce genre d'instruments, je pourrai être ici beaucoup plus bref.

La *fig.* 1 ci-jointe représente l'appareil au douzième d'exécution. A droite est le manomètre à azote (¹); il a les mêmes dimensions et est monté absolument de la même manière que celui de l'appareil décrit dans mon premier Mémoire sur ce sujet, et qui a servi à déterminer la compressibilité du gaz azote au puits Verpilleux; le manchon dans lequel circule le courant d'eau et le thermomètre sont disposés de la même façon; le chapeau qui porte le tout est fixé par quatre boulons sur le bloc de fonte, dans la cavité duquel plonge le réservoir du manomètre; sur le côté est un petit volant correspondant à un cylindre plongeur traversant une longue boîte à cuirs et destiné à régulariser la pression et à amener le ménisque mercuriel dans la tige du manomètre sur des divisions déterminées d'avance et correspondant à des pressions calculées d'après la compressibilité du gaz azote.

A gauche est un second bloc portant le manomètre dans lequel est renfermé le gaz à comparer à l'azote. Cette pièce est plus volumineuse que la première; elle constitue à elle

(¹) J'ai montré (*Comptes rendus*, 12 avril 1880) que sous l'influence de la pression exercée à l'intérieur seulement ces manomètres ne subissent pas d'accroissement de volume suffisant pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte.

seule un appareil semblable à celui décrit dans mon premier Mémoire et peut servir au besoin à renouveler les expériences faites avec lui; elle n'en diffère que par des détails de construction et surtout par la disposition des pointeaux. La moitié droite seulement du bloc est donc nécessaire pour les expériences dont il s'agit ici, et l'on peut se figurer supprimée la moitié gauche qui porte un chapeau triangulaire à trois boulons, auquel est fixé le premier bout du fil d'acier creux qui s'élevait dans le puits lors des premières expériences.

Quand on veut seulement opérer à la température ambiante, le manomètre renfermant le second gaz est disposé absolument comme celui à azote; mais, quand on doit opérer à des températures plus élevées, le manchon de verre où circule l'eau est remplacé par une cuve parallélépipédique, supportée par trois colonnes de fer vissées dans le chapeau même qui porte le manomètre; ce chapeau, pour cette raison, est circulaire, un peu plus large, et déborde légèrement le bloc sur lequel il est boulonné.

La cuve a été coulée en bronze d'une seule pièce; elle porte sur deux faces opposées deux fenêtres longues et étroites, munies de glaces retenues par des plaques de bronze boulonnées sur les parois de la cuve; la partie supérieure est fermée par un couvercle également boulonné, en bronze, et sur lequel est vissé un réfrigérant vertical destiné à condenser et à ramener dans la cuve la vapeur de l'eau qu'on y chauffera.

Ce réfrigérant porte en même temps une pièce dans laquelle passe la tige de l'agitateur qui doit régulariser la température de l'eau, laquelle est indiquée par un thermomètre que supporte le couvercle. Comme on le voit, la cuve présente une grande solidité; elle pourrait au besoin résister à une assez forte pression ou servir à des expériences dans le vide. Les glaces n'ont pas été mastiquées, comme on le fait généralement, au minium : la fermeture a été faite au moyen de

plaques épaisses de caoutchouc vulcanisé. Je ne saurais trop recommander cette disposition plus rapide, plus commode que le mastiquage et moins sujette à faire casser les glaces, dans les limites de température, bien entendu, où le caoutchouc peut être employé ; avec de l'eau à 100°, la fermeture ne laisse rien à désirer.

Le fond de la cuve est traversé par la tige du manomètre de cristal. Le joint est fait simplement au moyen d'une tubulure et d'un bouchon de liège glissant autour de la tige; il peut aussi être fait avec une boîte à étoupes. Pour les expériences actuelles j'ai préféré le premier moyen, qui est plus simple et fait un joint bien hermétique en prenant les précautions nécessaires, la tige de cristal devant passer rigoureusement au centre de la tubulure, dans laquelle entre le bouchon. La cuve a été ajustée aux extrémités des colonnes au moyen de doubles écrous permettant de régler facilement sa position dans tous les sens. L'une des colonnes porte une couronne mobile à gaz, au centre de laquelle passe la tige du manomètre, et qui doit servir à chauffer l'eau de la cuve.

Les deux parties de l'appareil sont reliées par un bout de tube d'acier creux ; celle de gauche reçoit la pression par un bout plus long du même tube qui communique avec la pompe à mercure décrite dans mon premier Mémoire, et que je n'ai pas fait figurer ici de nouveau.

Les deux pointeaux qu'on voit sur le bloc de gauche, à la partie inférieure, servent à mettre en communication les diverses parties de l'appareil entre elles ou avec la pompe, ou à interrompre ces communications ; il y en a un troisième placé derrière, tout à fait à gauche, mais qui n'est pas indispensable dans les expériences actuelles.

Le tout est fixé sur un fort bloc de bois au moyen de brides en fer que j'ai supprimées sur la figure ; ce bloc est lui-même fixé sur un chariot à quatre galets de fonte permettant de déplacer facilement l'appareil, dont le poids est

très considérable; quatre fortes vis calantes servent à régler la verticalité des tiges des manomètres et à donner au tout une grande stabilité.

Marche des expériences. — L'appareil étant rempli partiellement de mercure sec et pur, on place d'abord le manomètre à azote, puis le second manomètre muni de sa cuve; comme cette dernière pièce est très lourde, il serait difficile de la placer à la main sans accident. J'ai fait disposer au plafond de mon laboratoire une double poulie différentielle permettant de faire cette manœuvre facilement et sans danger. L'appareil étant monté, on injecte du mercure avec la pompe jusqu'à ce que ce liquide commence à se montrer dans les tiges des manomètres; on ferme alors le pointeau de gauche et on continue à faire la pression avec le volant, le pointeau de droite étant ouvert.

Pour procéder aux expériences, on commence par porter l'eau de la cuve au degré voulu et on obtient la constance de la température en réglant convenablement l'arrivée du gaz et la distance de la couronne au fond de la cuve; cette opération est souvent fort longue, surtout aux températures un peu élevées; pendant tout le temps, l'agitateur doit fonctionner régulièrement et sans arrêt.

La constance de la température étant obtenue, on dispose en face de l'appareil une forte table de bois sur laquelle sont fixés deux viseurs, visant chacun la graduation de l'un des manomètres; alors un aide qui manœuvre le volant amène successivement le mercure sur des traits du manomètre à azote correspondant à des pressions calculées d'avance; l'opérateur qui fait les visées enregistre simultanément les indications des deux manomètres et celles des thermomètres de la cuve et du manchon où circule l'eau autour du manomètre à azote.

Pour ce dernier, la lecture se fait simplement en plaçant derrière le manchon un écran blanc et en amenant toujours la base du ménisque sur le trait de la division. Pour

l'autre manomètre, on place derrière la fenêtre postérieure et assez loin un fond lumineux formé par le globe dépoli d'une lampe à gaz ; alors on rapporte la lecture au sommet du ménisque qui se détache en noir sur le fond lumineux. Dans l'estimation des volumes au moyen des Tables de jaugeage, on tient compte de cette différence de position des ménisques dans les lectures.

CALCUL DES EXPÉRIENCES.

Les expériences que j'ai faites sur les divers gaz sont toutes comprises entre 30^{atm} et 420^{atm}, et, comme limites de température, entre la température ambiante et $100°$.

Chaque gaz a été étudié en deux séries : avec un premier manomètre on poussait les expériences jusque vers 100^{atm} à 130^{atm} ; avec un second on allait de 100^{atm} ou 130^{atm} jusqu'à 420^{atm}. De cette façon on a évité une trop grande réduction du volume des gaz.

La mesure des pressions indiquées par le manomètre à azote se faisait aussi avec deux manomètres, pour la même raison.

Ce procédé, qui rend plus exact la mesure des volumes, a le défaut de présenter quelques difficultés pour raccorder les indications des manomètres et les réduire à une seule série. J'ai fait ce raccordement de deux manières différentes, se contrôlant comme je l'indiquerai plus loin.

Les courbes représentant les résultats ont été construites ainsi qu'il suit : on a porté sur les abscisses des longueurs proportionnelles aux pressions, les millimètres correspondant à des mètres de mercure et, sur les ordonnées, des longueurs proportionnelles aux valeurs correspondantes des produits pv.

Toutes les courbes d'un même gaz aux diverses températures sont relatives à la même masse gazeuse, c'est-à-dire que les manomètres, une fois chargés d'un gaz déterminé, ont servi aux expériences à toutes les températures sans

que l'appareil soit démonté. Pour raccorder en bloc les faisceaux de courbes, voici les deux procédés que j'ai suivis. Considérons une courbe en particulier. Supposons que le premier manomètre ait fourni des produits pv jusqu'à 130^{atm} par exemple et le second depuis 120^{atm}; on déduira de la courbe construite jusqu'à 130^{atm} la valeur de pv à 120^{atm}, et l'on multipliera tous les nombres fournis par le second manomètre par le rapport de la valeur de pv à 120^{atm} pris sur la première courbe à celle du même produit fourni par l'autre manomètre à la même pression; ce facteur, une fois calculé, devra raccorder les courbes relatives à toutes les températures. Cela suppose, bien entendu, que les séries qu'on raccorde ont été faites avec chaque manomètre exactement à la même température; cette condition a toujours été réalisée à $\frac{1}{10}$ de degré près, et le coefficient calculé pour l'une des courbes a toujours raccordé les autres; pour plus d'exactitude, j'ai calculé le coefficient pour chaque température et pris la moyenne. J'ai ensuite procédé comme il suit. Supposons le gaz introduit successivement dans les deux manomètres à la même température et sous la même pression rigoureusement. Il suffirait évidemment alors de multiplier tous les produits fournis par le second manomètre par le rapport du volume total du premier manomètre à celui du second. En réalité, il a fallu faire une légère correction à cause de la différence des températures et des pressions sous lesquelles les manomètres avaient été chargés; mais cette correction a toujours été assez petite. Les coefficients déterminés ainsi s'accordent, avec une exactitude satisfaisante, avec ceux déterminés par le premier procédé; ils se sont généralement trouvés égaux à un centième près; on a pris la moyenne. La concordance a été plusieurs fois plus grande encore.

Enfin, les courbes construites ainsi et à l'échelle que j'ai indiquée plus haut ont été réduites au tiers de leur gran-

deur, qui dépassait de beaucoup trop le format ordinaire des publications.

Les indications fournies par les manomètres à azote ont été obtenues de la façon suivante. On a d'abord dressé pour chaque manomètre un Tableau des produits pv déduits de mes premières recherches, dans lequel on a supposé le volume initial égal à celui du manomètre et la pression initiale celle sous laquelle celui-ci avait été chargé. On a ensuite construit une grande courbe en portant les volumes sur l'axe des abscisses et les valeurs de pv sur les ordonnées; on en a déduit les valeurs de pv pour les volumes correspondants aux traits des manomètres à azote, auxquels on ramenait le mercure et, en divisant ces valeurs par les volumes correspondants déduits des Tables de jaugeage, on a obtenu les pressions cherchées. Cela suppose la lecture faite à la température même à laquelle le manomètre a été chargé sous la pression normale; on s'est placé dans des conditions telles que la correction relative à la différence de température soit toujours très petite. J'ai aussi calculé les pressions par un autre procédé qui m'a fourni sensiblement les mêmes résultats. Comme vérification, j'ai placé en même temps dans l'appareil les deux manomètres à azote, et j'ai constaté que dans la partie commune de leurs indications, c'est-à-dire entre 100^{atm} et 130^{atm} environ, ils ont fourni les mêmes indications à une demi-atmosphère près.

Comme on vient de le voir, il a été nécessaire, pour les calculs de raccordement des courbes, de savoir à quelle température et sous quelle pression les manomètres avaient été chargés de gaz. Les expériences avaient été disposées de manière que le petit cylindre qui termine le réservoir des manomètres était plongé sous le mercure au moment où, tout en communiquant encore avec la source de gaz, il se trouvait rigoureusement à la pression de l'atmosphère

et à la température ambiante; pendant que le petit cylindre était ainsi plongé dans un bain de mercure, on y adaptait un petit dé en fer qui y restait suspendu au moyen de deux ressorts; on pouvait alors emporter le manomètre pour le placer sur l'appareil, la pointe restant plongée dans le mercure du dé.

En général, il a été fait sur chaque gaz trois séries d'expériences avec chaque manomètre; après avoir constaté la concordance d'un grand nombre de séries, on s'est arrêté à celles qui paraissaient avoir été faites dans les meilleures conditions.

J'ai pris toutes les précautions possibles pour avoir des gaz aussi purs, aussi purgés d'air et aussi secs que possible; pour l'acide carbonique en particulier, le gaz a été essayé à la potasse dans le manomètre même, les expériences étant terminées. Les résultats donnés plus loin sont relatifs à un gaz qui a laissé ainsi un résidu de $\frac{5}{1000}$ dans le manomètre aux basses pressions et de $\frac{2}{1000}$ dans l'autre. Tous les gaz, sans exception, ont été desséchés d'abord à l'acide sulfurique concentré, puis dans une éprouvette remplie de verre concassé, mélangé d'acide phosphorique anhydre.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

Les résultats numériques consignés aux Tableaux qui suivent ont été pris sur les courbes dont il vient d'être question. Pour l'éthylène et l'acide carbonique, dont les variations de compressibilité sont extrêmement brusques, j'ai donné les valeurs des produits pv de 10^m en 10^m de mercure; pour les autres, de 20^m en 20^m seulement. Les températures auxquelles les expériences ont été faites sont indiquées dans la première colonne horizontale et les pressions en mètres de mercure dans la première colonne verticale.

Pour le formène, les résultats sont donnés seulement

jusqu'à 300[atm]. En réalité, ce gaz a été étudié dans certaines séries jusqu'à 420[atm] comme les autres; mais il s'est produit dans la valeur du coefficient de raccordement des courbes relatives à ces séries une différence qui s'est élevée jusqu'à plus de trois centièmes et que je n'ai point pu m'expliquer; j'ai préféré dès lors donner les résultats des premières séries, qui ont présenté une concordance suffisante.

Azote.

m	17°,7.	30°,1.	50°,4.	75°,5.	100°,1.
30......	2745	2875	3080	3330	3575
40......	2740	2865	3085	3340	3580
60......	2740	2875	3100	3360	3610
80......	2760	2895	3125	3400	3650
100......	2790	2930	3170	3445	3695
120......	2835	2985	3220	3495	3755
140......	2890	3040	3275	3550	3820
160......	2950	3095	3335	3615	3880
180......	3015	3150	3390	3675	3950
200......	3075	3220	3465	3750	4020
220......	3140	3285	3530	3820	4090
240......	3215	3360	3610	3895	4165
260......	3290	3440	3685	3975	4240
280......	3370	3520	3760	4050	4320
300......	3450	3600	3840	4130	4400
320......	3525	3675	3915	4210	4475

Hydrogène.

m	17°,7.	40°,4.	60°,4.	81°,1.	100°,1.
30......	2830	3045	3235	3430	3610
40......	2850	3065	3240	3445	3625
60......	2885	3110	3295	3500	3680

m	17°,7.	40°,4.	60°,4.	81°,1.	100°,1.
80......	2935	3155	3340	3550	3725
100......	2985	3200	3400	3620	3780
120......	3040	3255	3455	3665	3830
140......	3080	3300	3500	3710	3880
160......	3135	3360	3560	3775	3945
180......	3185	3420	3620	3830	4010
200......	3240	3465	3685	3870	4055
220......	3290	3520	3725	3930	4110
240......	3340	3570	3775	3980	4160
260......	3400	3625	3830	4040	4220
280......	3450	3675	3880	4090	4275
300......	3500	3730	3935	4140	4325
320......	3550	3780	3890	4200	4385

Formène.

m	14°,7.	29°,5.	40°,6.	60°,1.	79°,8.	100°,1.
30...	2580	2745	2880	3100	»	»
40...	2515	2685	2830	3060	3290	3505
60...	2400	2590	2735	2995	3230	3460
80...	2315	2515	2675	2950	3195	3440
100...	2275	2480	2640	2935	3180	3435
120...	2245	2465	2635	2925	3180	3440
140...	2260	2480	2655	2940	3190	3460
160...	2300	2510	2685	2975	3220	3490
180...	2360	2560	2730	3015	3260	3525
200...	2425	2615	2780	3065	3305	3575
220...	2510	2690	2840	3125	3360	3625
230...	2560	2730	2880	3150	3385	3650

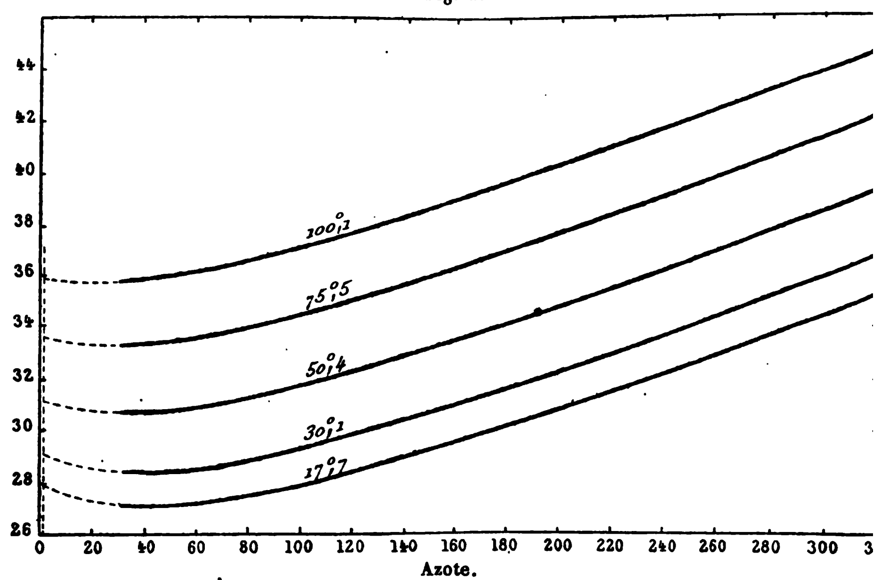
Éthylène.

m	16°,3.	20°,3.	30°,1.	40°,0.	50°,0.	60°,0.	70°,0.	79°,9.	89°,9.	100°,0.
25.....	2140	2215	2360	»	»	»	»	»	»	»
30.....	1950	2055	2220	2410	2580	2715	2865	2970	3090	3225
40.....	1350	1700	1900	2145	2335	2510	2675	2825	2960	3110
50.....	850	1075	1540	1860	2100	2315	2490	2670	2825	2980
60.....	810	900	1190	1535	1875	2100	2310	2500	2680	2860
70.....	880	945	1110	1340	1675	1920	2150	2365	2560	2740
80.....	975	1030	1130	1285	1535	1780	2015	2240	2450	2640
90.....	1065	1115	1195	1325	1510	1710	1930	2160	2375	2565
100.....	1150	1200	1275	1380	1535	1690	1895	2105	2335	2515
110.....	1240	1280	1360	1460	1590	1725	1915	2705	2310	2490
120.....	1325	1370	1440	1540	1660	1780	1950	2115	2305	2470
130.....	1415	1455	1525	1620	1725	1840	2000	2150	2320	2480
140.....	1505	1540	1610	1700	1800	1910	2060	2190	2350	2505
150.....	1590	1625	1690	1785	1880	1990	2125	2250	2390	2540
160.....	1680	1715	1780	1865	1960	2070	2195	2310	2445	2585
170.....	1770	1800	1860	1950	2045	2145	2265	2375	2505	2640
180.....	1855	1890	1945	2035	2130	2225	2340	2450	2565	2700
190.....	1940	1975	2030	2120	2210	2310	2415	2525	2635	2760
200.....	2030	2065	2115	2200	2290	2390	2490	2600	2715	2835
210.....	2110	2145	2200	2285	2375	2470	2565	2680	2790	2910
220.....	2195	2225	2280	2370	2460	2550	2650	2760	2865	2975
230.....	2280	2315	2370	2460	2540	2635	2730	2835	2940	3050
240.....	2360	2395	2450	2540	2625	2720	2810	2910	3015	3125
250.....	2445	2480	2540	2625	2710	2800	2890	2990	3090	3200
260.....	2530	2560	2625	2710	2790	2880	2980	3075	3175	3275
270.....	2610	2640	2710	2790	2875	2965	3060	3150	3240	3345
280.....	2695	2725	2790	2875	2960	3045	3140	3225	3320	3420
290.....	2780	2810	2875	2960	3040	3125	3220	3310	3400	3490
300.....	2860	2890	2960	3040	3125	3215	3300	3380	3470	3560
310.....	2945	2975	3040	3125	3210	3290	3385	3465	3550	3635
320.....	3035	3065	3125	3200	3285	3375	3470	3545	3625	3710

Acide carbonique.

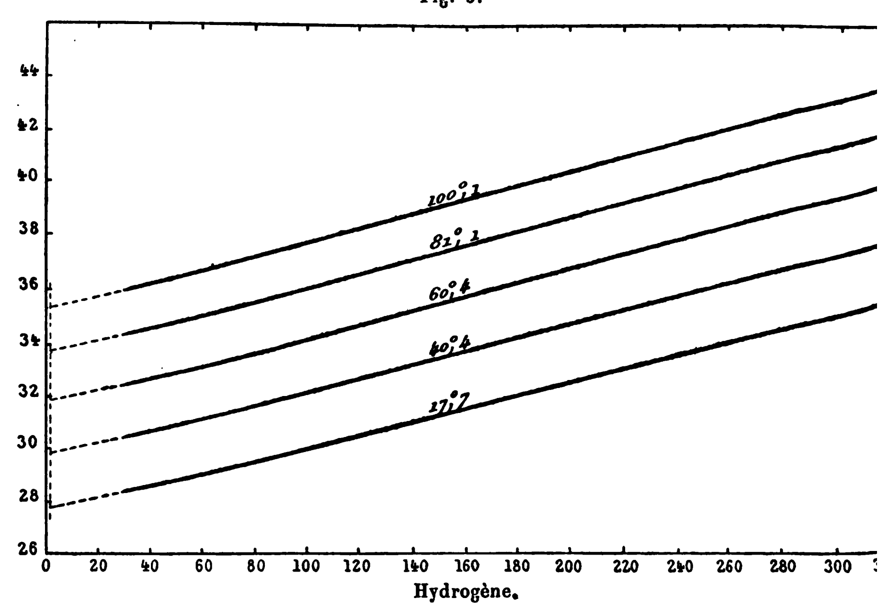
m	18°,2.	35°,1.	40°,2.	50°,0.	60°,0.	70°,0.	80°,0.	90°,2.	100°.
30....	liquide	2360	2460	2590	2730	2870	2995	3120	3225
40....	»	2065	2195	2370	2535	2700	2840	2985	3105
50....	»	1725	1900	2145	2330	2525	2685	2845	2980
60....	»	1170	1500	1860	2115	2340	2530	2705	2860
70....	»	725	950	1530	1890	2155	2380	2570	2750
80....	625	750	825	1200	1650	1975	2225	2440	2635
90....	685	810	865	1080	1430	1775	2075	2315	2530
100....	760	870	920	1065	1315	1630	1940	2200	2425
110....	825	930	980	1090	1275	1550	1845	2105	2325
120....	890	995	1045	1140	1285	1510	1775	2030	2260
130....	955	1060	1115	1190	1315	1505	1735	1980	2190
140....	1020	1120	1175	1250	1360	1525	1715	1950	2160
150....	1080	1180	1235	1310	1415	1560	1725	1945	2135
160....	1145	1250	1300	1370	1465	1600	1745	1960	2130
170....	1210	1310	1360	1430	1520	1645	1780	1975	2135
180....	1275	1375	1410	1485	1580	1700	1825	2000	2150
190....	1340	1440	1480	1550	1645	1760	1875	2035	2180
200....	1405	1500	1550	1615	1705	1810	1930	2075	2215
210....	1470	1565	1610	1675	1765	1870	1980	2120	2250
220....	1530	1625	1670	1740	1825	1925	2040	2160	2290
230....	1590	1690	1730	1800	1890	1990	2090	2210	2340
240....	1650	1750	1790	1865	1950	2045	2150	2260	2390
250....	1710	1815	1855	1925	2010	2100	2205	2320	2435
260....	1770	1870	1920	1985	2070	2165	2265	2375	2490
270....	1830	1935	1975	2050	2130	2220	2320	2435	2540
280....	1890	2000	2040	2110	2190	2285	2380	2490	2600
290....	1950	2060	2100	2170	2260	2340	2440	2550	2655
300....	2010	2120	2160	2235	2320	2405	2500	2605	2715
310....	2070	2180	2220	2300	2375	2460	2560	2660	2765
320....	2135	2240	2280	2360	2440	2525	2620	2725	2830

Fig. 2.



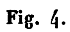
Azote.

Fig. 3.



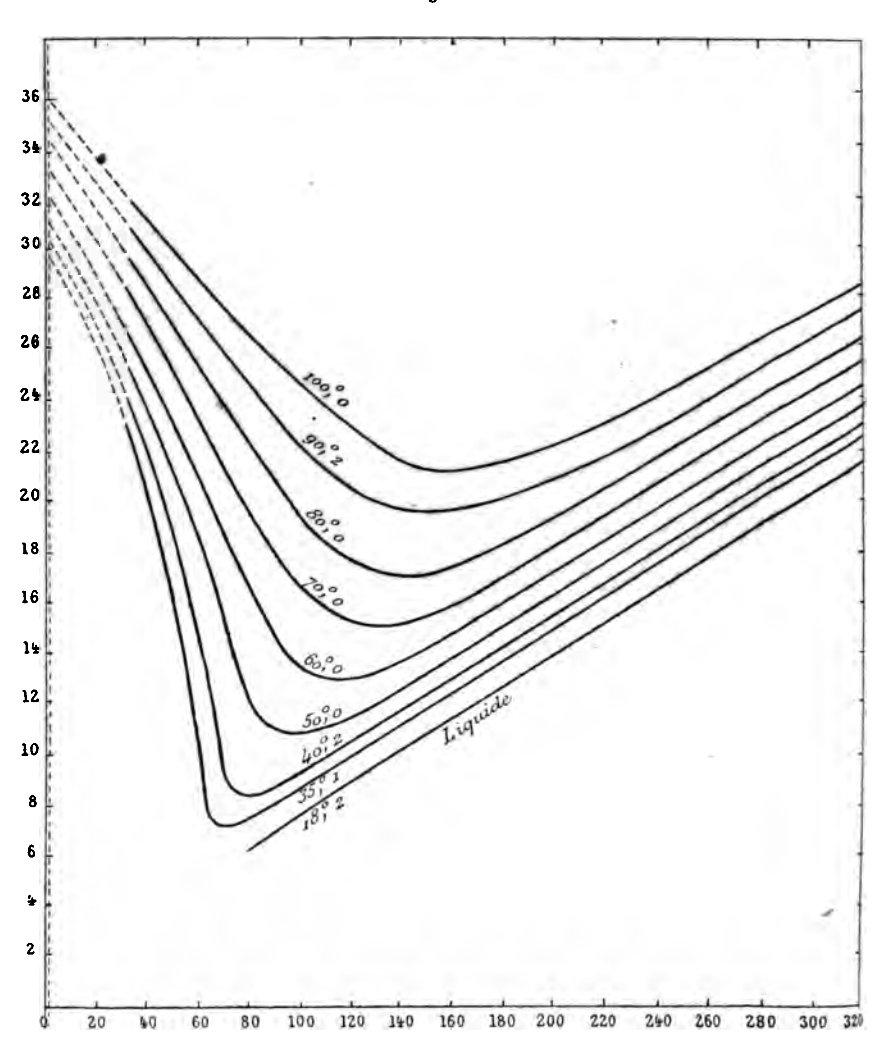
Hydrogène.

Fig. 4.



Éthylène.

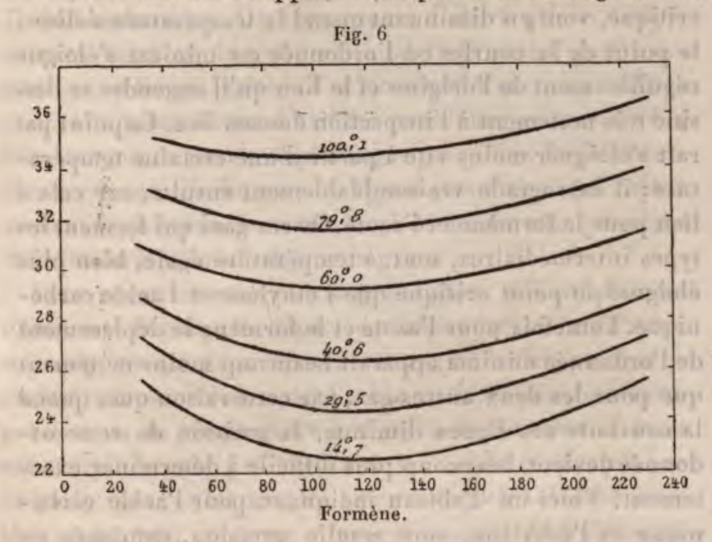
Fig. 5.



Acide carbonique.

Les courbes des *fig.* 2, 3, 4, 5, 6 représentent l'ensemble des résultats. Pour celles relatives à l'azote, à l'hydrogène et au formène on a supprimé une partie de la longueur des

Fig. 6



Formène.

ordonnées; il faudra donc par la pensée rétablir celle-ci suivant l'indication des nombres inscrits à l'ordonnée origine.

EXAMEN ET DISCUSSION DES RÉSULTATS.

L'inspection des courbes montre de suite que les faisceaux qu'elles forment peuvent être rapportés à deux types extrêmes et à des types intermédiaires. Pour l'hydrogène, toutes les lignes sont sensiblement droites et parallèles à toutes les températures auxquelles les expériences ont éte faites; cette invariabilité dans la forme des courbes paraît indiquer que ce gaz a atteint un état limite caractérisé par leur direction; les valeurs de pv vont donc en croissant avec la pression pour toutes les températures auxquelles j'ai opéré.

L'acide carbonique et l'éthylène forment le type opposé;

les produits pv décroissent d'abord rapidement, atteignent un minimum et croissent ensuite indéfiniment; ces variations de pv, très rapides aux températures voisines du point critique, vont en diminuant quand la température s'élève; le point de la courbe où l'ordonnée est minima s'éloigne régulièrement de l'origine et le lieu qu'il engendre se dessine très nettement à l'inspection des courbes. Ce point paraît s'éloigner moins vite à partir d'une certaine température; il rétrograde vraisemblablement ensuite, car cela a lieu pour le formène et l'azote. Or ces gaz, qui forment les types intermédiaires, sont, à température égale, bien plus éloignés du point critique que l'éthylène et l'acide carbonique. Toutefois pour l'azote et le formène le déplacement de l'ordonnée minima apparaît beaucoup moins nettement que pour les deux autres gaz, par cette raison que, quand la courbure des lignes diminue, la position de cette ordonnée devient beaucoup plus difficile à déterminer exactement. Voici un Tableau indiquant, pour l'acide carbonique et l'éthylène, sous quelle pression, exprimée en mètres de mercure, l'ordonnée est minima à diverses températures :

Acide carbonique.		*Éthylène.*	
o	m	o	m
»	»	16,3.....	55
»	»	20,3.....	60
35,1.....	70	30,1.....	70
40,2.....	80	40,0....	80
50,0.....	98	50,0.....	88
60,0.....	115	60,0.....	95
70,0.....	130	70,0.....	100
80,0.....	140	79,9.....	105
90,2.....	150	89,9.....	115
100,0....	160	100,0.....	120

Considérons seulement pour un instant les courbes relatives à l'acide carbonique et l'éthylène, qui, à cause des

variations plus grandes de la compressibilité, sont plus propres que les autres à nous montrer les lois générales de ces variations; prenons, par exemple, les courbes de l'acide carbonique. On remarquera d'abord qu'aux températures voisines du point critique la première partie des courbes, celle qui précède l'ordonnée minima, présente une concavité tournée vers l'axe des pressions; cette concavité bien accentuée paraît se prolonger jusqu'aux faibles pressions, comme l'indiquent les lignes ponctuées, qui représentent approximativement le phénomène aux pressions inférieures à celles d'où je suis parti.

Pour construire ces portions de lignes, j'ai simplement déterminé le point de départ correspondant à la pression normale, ce qui ne présentait aucune difficulté, puisque je connaissais le volume de l'acide carbonique sous cette pression et la température à laquelle le manomètre avait été rempli de gaz; j'en ai déduit les volumes occupés par ce gaz et par conséquent les valeurs de pv à la même pression pour toutes les températures, au moyen des valeurs du coefficient de dilatation de l'acide carbonique que j'ai données il y a longtemps pour toutes les températures intermédiaires entre $0°$ et $100°$ sous la pression normale. J'ai joint ensuite les points de départ ainsi obtenus aux premiers points des courbes non ponctuées, en me laissant guider par l'allure générale de celles-ci. J'ai construit des courbes ponctuées analogues pour l'azote et l'hydrogène, mais non pour l'éthylène et le formène, parce que j'ai manqué de données relatives à leur dilatation.

Pour en revenir à la forme des courbes, je ferai remarquer que la concavité de la première partie qui se retrouve chez l'éthylène se présente également, je pourrais même dire *a fortiori*, dans les résultats que Regnault a donnés jusqu'à 28^{atm}; ces résultats, en effet, ont été obtenus à des températures plus basses que celle qui m'a servi de point de départ, c'est-à-dire, pour l'acide carbonique, $35°$.

Cette concavité de la courbe disparaît assez rapidement quand la température s'élève; dès 50° elle n'existe plus, et la courbe ne présente que la convexité qui produit le minimum de pv.

Pour les gaz autres que l'éthylène et l'acide carbonique, la concavité a disparu entièrement dès la température ambiante. Cette forme des courbes aux pressions inférieures ne paraît pas, pour le moment du moins, présenter un bien grand intérêt, mais il en est tout autrement de la partie qui suit l'ordonnée minima dans laquelle pv va en croissant indéfiniment. Pour les températures voisines du point critique, la courbe tourne rapidement après cette ordonnée et se transforme presque de suite en une ligne très sensiblement droite; j'ai cependant remarqué que quelques points semblaient indiquer une trace de concavité, mais si légère qu'on peut l'attribuer aux erreurs d'observation.

La température s'élevant, la convexité des courbes diminue assez rapidement, et l'aspect général du faisceau montre clairement la tendance qu'elles ont à se relever dans leur ensemble et à se transformer en lignes droites, l'ordonnée minima disparaissant ainsi graduellement.

A la vérité, cette tendance n'est qu'indiquée, clairement il est vrai, par les courbes de l'acide carbonique et de l'éthylène; mais, si l'on considère que l'hydrogène est, dès la température ordinaire, dans le même cas que ces deux gaz à des températures beaucoup plus élevées, que pour ce gaz la transformation prévue se trouve précisément réalisée sensiblement dès la température ordinaire et qu'elle continue à l'être jusqu'à 100° sans qu'on remarque la moindre tendance des lignes à une nouvelle déformation, si l'on ajoute à cela la considération des courbes du formène et de l'azote, qui forment les types intermédiaires, alors la généralité du phénomène s'impose pour ainsi dire, et, j'insiste sur ce point dont on verra plus loin les conséquences, que non seulement les courbes se relèvent de manière à réaliser

pour tous les gaz à une température suffisamment élevée le cas de l'hydrogène en ce sens que pv croisse continuellement avec la pression, mais encore tendent à devenir des *lignes droites* dans toute leur étendue.

Pour l'hydrogène, cette rectitude des lignes est aussi complètement vérifiée que peut le comporter l'exactitude des résultats, depuis 100^{atm} environ, dès la température ordinaire; aux pressions plus faibles, il paraît rester encore une trace de la concavité de la courbe, qui est encore plus affaiblie à 100°, quoique non absolument disparue.

Pour l'azote, la concavité de la courbe, très accentuée à la température ordinaire, a bien diminué déjà à 100°, et la partie rectiligne s'y dessine déjà clairement.

Un autre fait non moins important, comme on le verra plus loin, c'est que les courbes, dans leur partie rectiligne, sont très sensiblement parallèles, de telle sorte que pour avoir la direction générale de ces lignes, qui est caractéristique pour chaque gaz, il suffit d'en construire une à une température voisine du point critique, parce que dans ces conditions elles deviennent droites presque immédiatement après l'ordonnée minima; toutefois, il serait téméraire d'affirmer que ces lignes sont d'un parallélisme absolu, plutôt qu'elles ne se transforment graduellement en droites en étant asymptotiques à une direction qui diffère très peu, dans tous les cas, de la portion déjà sensiblement droite des courbes construites.

Arrivons maintenant aux lois générales suivant lesquelles varie la compressibilité avec la température. Nous avons vu qu'il existe pour chaque gaz une température à partir de laquelle pv croît continuellement avec la pression, mais il est inexact de dire que, la température continuant à s'élever, le gaz s'écarte de plus en plus de la loi de Mariotte en restant moins compressible : c'est le contraire qui a lieu. Considérons, en effet, les valeurs du rapport $\frac{pv}{p'v'}$

entre les limites p et p' de pression et à diverses températures; il résulte du parallélisme des lignes que, quand on passe d'une température à une autre plus élevée, les valeurs de pv et $p'v'$ augmentent d'une même quantité, ce qui augmente la valeur du rapport, puisque celui-ci est plus petit que l'unité.

C'est ce que montre clairement le Tableau suivant des valeurs de $\frac{pv}{p'v'}$, entre 100^m et 320^m de pression et à différentes températures :

Hydrogène.

17°,7	0,830
40,4	0,838
60,4	0,845
80,1	0,853
100,1	0,856

La température croissant, le gaz se rapproche de la loi de Mariotte, par cette seule raison que la différence des produits pv et $p'v'$ qui reste constante porte sur des valeurs de plus en plus grandes de ces produits, et non point parce que pv tend à devenir constant, ce qui n'a lieu pour aucun gaz connu.

Il est bien certain qu'en refroidissant suffisamment l'hydrogène celui-ci finirait par se comprimer plus que ne l'indique la loi de Mariotte; en élevant la température l'écart deviendrait nul, puis négatif; mais cet écart, au lieu de continuer à croître négativement, atteindrait un maximum à partir duquel il commencerait à se rapprocher de l'unité, comme cela a lieu en effet.

Examinons maintenant le faisceau des courbes relatives à l'acide carbonique, dont la première correspond à 35°, c'est-à-dire quelques degrés seulement au-dessus du point critique; suivons les valeurs de $\frac{pv}{p'v'}$ de degré en degré entre

les limites de pression 100^m et 120^m, par exemple; nous verrons que ce rapport est plus petit que l'unité à 35°, 40° et 50°; au-dessus de 60°, au contraire, il devient plus grand, puis il redeviendrait évidemment plus petit en continuant à chauffer et resterait alors indéfiniment au-dessous de cette valeur. On voit donc que la période où le gaz est plus compressible que ne le veut la loi de Mariotte peut être précédée d'une période où il l'est moins à plus basse température. Les courbes montrent aussi de suite qu'il existe une pression à partir de laquelle $\frac{pv}{p'v'}$ est toujours plus petit que l'unité, quelle que soit la température. Si l'on se figure construit le lieu des points des ordonnées minima, et si, comme j'ai montré que cela est très probablement, cette courbe a elle-même une abscisse maxima, c'est à partir de la pression correspondant à cette abscisse que le fait en question aura lieu.

Si maintenant on se rapproche des basses pressions, on verra de même qu'il en existe une à partir de laquelle la première période, pendant laquelle $\frac{pv}{p'v'} < 1$, n'existe plus. Cette pression est celle sous laquelle le gaz se liquéfie à une température très voisine du point critique : c'est la pression critique.

Ces résultats sont assez compliqués, quoique l'inspection des courbes les montre de suite avec netteté ; on peut cependant les énoncer sous une forme simple. Considérons, en effet, le faisceau des courbes divisé en deux régions par le lieu des ordonnées minima. La région de gauche comprend toute la partie des courbes pour laquelle on a $\frac{pv}{p'v'} > 1$; à droite, au contraire, on a partout $\frac{pv}{p'v'} < 1$. Dans la première région, $\frac{pv}{p'v'}$ décroît quand la température augmente; dans la seconde, c'est le contraire qui a lieu.

Le Tableau qui suit, relatif à l'acide carbonique, a été calculé pour montrer ces résultats; on remarquera du reste que l'effet de la température diminue dans la seconde région quand la pression augmente :

Acide carbonique.

	Valeurs de $\frac{pv}{p'v'}$.				
	30^m-70^m.	70^m-100^m.	100^m-140^m.	140^m-200^m.	200^m-320^m.
18°,2 (liq.).	»	»	0,745	0,726	0,658
35,1......	3,255	0,833	0,777	0,747	0,670
40,2......	2,893	0,924	0,783	0,758	0,688
50,0......	1,693	1,452	0,844	0,774	0,685
60,0......	1,444	1,437	0,967	0,797	0,699
70,0......	1,329	1,322	1,069	0,842	0,712
80,0......	1,258	1,227	1,131	0,888	0,736
90,2......	1,214	1,168	1,128	0,940	0,761
100,0......	1,172	1,134	1,122	0,975	0,782

Les limites de pression entre lesquelles $\frac{pv}{p'v'}$ a été calculé sont inscrites en tête des colonnes verticales. Nous pouvons donc résumer le rôle de la température dans la compressibilité des gaz par les lois suivantes :

1° *Pour les pressions inférieures à la pression critique, l'écart, d'abord positif pour une température suffisamment basse, devient nul, puis négatif, la température augmentant; mais, à partir d'une certaine valeur négative, il diminue indéfiniment sans changer de signe.*

2° *Pour les pressions comprises entre la pression critique et une limite supérieure spéciale à chaque gaz, la période pendant laquelle l'écart est positif est précédée, à plus basse température, d'une période où il est négatif, de sorte que l'écart change deux fois de signe.*

3° *A partir de la limite supérieure indiquée dans la loi*

précédente, l'écart est négatif à toutes les températures. Il diminue en général quand la température augmente, sauf toutefois pour les pressions assez voisines de la limite où sa variation est plus compliquée.

4° *A partir d'une température suffisamment élevée, la loi de compressibilité des gaz est représentée par la relation* $P(V-\alpha) = const.$, *dans laquelle* α *est le plus petit volume que puisse prendre le gaz, c'est-à-dire le volume absolu de la matière qui le constitue.*

Cette dernière loi revient à dire, comme on le verra plus loin, qu'à partir d'une température assez élevée les courbes deviennent des lignes droites.

Il va sans dire que l'écart (de la loi de Mariotte) dont il s'agit ici est relatif à des pressions choisies arbitrairement entre les limites de pression indiquées par les lois.

DILATATION DES GAZ SOUS DE FORTES PRESSIONS.

Les résultats qui précèdent, quoique les expériences n'aient pas été dirigées spécialement dans ce but, peuvent évidemment servir à calculer le coefficient de dilatation des gaz; il est bien évident que les résultats ainsi obtenus ne peuvent avoir un degré de précision comparable à celui qu'on obtient par les méthodes ordinairement employées aux faibles pressions; toutefois, la précision sera suffisante pour arriver aux lois générales.

La simple inspection des faisceaux de courbes permet déjà de se faire une idée des variations considérables que subit la dilatation des gaz au voisinage du lieu des ordonnées minima, surtout aux températures voisines du point critique.

Si l'on considère en effet que pour une pression donnée la longueur de l'ordonnée pour chaque température est proportionnelle au volume, on voit que la dilatation pour

chaque pression est donnée de suite par les courbes; mais, pour arriver aux lois, il est nécessaire de comparer les valeurs du coefficient moyen de dilatation aux diverses pressions entre des limites assez resserrées de température. C'est dans ce but qu'ont été calculés les Tableaux qui vont suivre.

Les coefficients de dilatation inscrits sont les valeurs de $\frac{v'-v}{v(t-t')}$ entre les limites de pression et de température indiquées. Les volumes ont été déduits des courbes en divisant les ordonnées pv par les pressions correspondantes; il a suffi pour cela de faire pour chaque pression la différence des ordonnées correspondant à t et t' degrés, de diviser par l'ordonnée inférieure, ce qui donne $\frac{pv'-pv}{pv}$ ou $\frac{v'-v}{v}$, et de diviser encore par la différence des températures.

Voici d'abord les Tableaux relatifs à l'acide carbonique et à l'éthylène :

Acide carbonique.

m	18°-35°.	40°-60°.	60°-80°.	80°-100°.
40......	liquide	0,0074	0,0058	0,0046
60......	»	0,0196	0,0096	0,0052
80......	0,0113	0,0500	0,0176	0,0089
100......	0,0072	0,0217	0,0238	0,0135
120......	0,0062	0,0114	0,0151	0,0123
140......	»	0,0085	0,0128	0,0127
160......	0,0043	0,0066	0,0095	0,0108
180......	»	0,0056	0,0079	0,0087
200......	0,0039	0,0052	0,0071	0,0072
220......	»	0,0048	0,0057	0,0063
240......	0,0033	0,0045	0,0051	0,0056
260......	»	0,0040	0,0045	0,0048
280......	0,0029	0,0039	0,0042	0,0046
300......	»	0,0038	0,0039	0,0044
320......	0,0025	0,0037	0,0038	0,0040

Éthylène.

m	20°-40°.	40°-60°.	60°-80°.	80°-100°.
30.....	0,0084	0,0064	0,0046	0,0040
60......	0,0366	0,0178	0,0097	0,0067
80......	0,0121	0,0195	0,0132	0,0088
100......	0,0079	0,0108	0,0121	0,0100
120.....	0,0062	0,0075	0,0095	0,0082
140......	0,0048	0,0062	0,0076	0,0068
160......	0,0041	0,0057	0,0061	0,0058
200......	0,0034	0,0043	0,0044	0,0044
240......	0,0030	0,0035	0,0036	0,0034
280......	0,0027	0,0031	0,0030	0,0029
320......	0,0025	0,0027	0,0024	0,0024

Si l'on cherche, en parcourant les colonnes horizontales, à trouver comment varie le coefficient de dilatation avec la température sous une pression donnée, on voit que la loi de variation es tassez compliquée vers la partie centrale du Tableau qui correspond au voisinage des ordonnées minima; mais si l'on ne considère que les régions extrêmes correspondant aux pressions inférieures ou aux pressions tout à fait élevées, on voit de suite que le coefficient diminue régulièrement avec la température, et en particulier, quand on arrive vers la limite des pressions, on voit que la dilatation est sensiblement proportionnelle à l'intervalle de température; cela a lieu, pour l'hydrogène, pour toutes les pressions.

Si maintenant, en parcourant les colonnes verticalement, nous cherchons comment varie le coefficient de dilatation à des températures données avec la pression, nous arriverons à une loi très nette. On voit en effet que le coefficient augmente d'abord avec la pression jusqu'à un maximum, à partir duquel il décroît ensuite régulièrement; ce maximum correspond sensiblement à la pression pour laquelle l'ordonnée est minima. Si, au lieu de prendre le coefficient

moyen entre des limites aussi écartées (20°), on diminuait de plus en plus $t' - t$, à la limite la valeur de $\frac{dv}{dt} \times \frac{1}{v}$ aurait son maximum à la pression même qui correspond à l'ordonnée minima.

Au fur et à mesure que la température s'élève, ce maximum devient de moins en moins sensible et finit par disparaître, comme cela a lieu pour l'hydrogène; le Tableau qui suit, relatif à ce gaz, montre en même temps que le coefficient moyen décroît régulièrement quand la pression augmente :

Hydrogène.

	17°-60°.	60°-100°.
40 m	0,0033	0,0029
100........	0,0033	0,0028
180........	0,0031	0,0027
260........	0,0030	0,0025
320........	0,0028	0,0024

Je résumerai donc ainsi qu'il suit les lois de la dilatation des gaz :

1° *Le coefficient de dilatation des gaz (ramené à l'unité de volume) augmente avec la pression jusqu'à un maximum à partir duquel il décroît indéfiniment.*

2° *Ce maximum a lieu sous la pression pour laquelle le produit pv est minimum, alors que par conséquent le gaz suit* accidentellement *la loi de Mariotte.*

3° *La température croissant, ce maximum devient de moins en moins sensible et finit par disparaître.*

COVOLUME. — VOLUME ATOMIQUE.

Nous avons vu que pour l'hydrogène les courbes sont des lignes sensiblement droites et qu'il en est de même pour l'acide carbonique et l'éthylène dans une partie considérable de leur longueur, après l'ordonnée minima; nous

avons vu aussi que, la température croissant, les courbes tendent à devenir droites dans toute leur longueur, comme cela a lieu sensiblement pour l'hydrogène dès la température ordinaire; dans ce cas, les courbes $pv = \varphi(p)$ deviennent

$$(1) \qquad pv = \alpha p + b.$$

L'ordonnée à l'origine b serait la valeur de pv à la limite pour une pression infiniment petite, si les lois auxquelles nous sommes arrivés étaient vraies dans ces conditions ; c'est une question qui n'a pas été encore suffisamment étudiée et que je reprendrai sous peu; nous nous bornerons donc au cas des pressions pour lesquelles les résultats présentent un degré de certitude suffisant. Pour l'hydrogène, j'ai déjà dit que la ligne présente encore, même à 100°, une légère courbure aux pressions inférieures à 100^{atm} ; mais il est raisonnable d'admettre que cette courbure finirait par disparaître à des températures assez élevées et que la ligne deviendrait droite, au moins depuis les pressions voisines de la pression normale.

La relation (1) peut se mettre sous la forme

$$(2) \qquad p(V - \alpha) = b,$$

b et α étant constants ; on arrive donc à ce résultat que le produit de la pression par le volume diminué d'une quantité constante est constant pour une température donnée. Si, du reste, on écrit la relation (2) sous la forme

$$V - \alpha = \frac{b}{p}$$

on voit de suite que $V = \alpha$ pour $p = \infty$, c'est-à-dire que α est la limite du volume que peut prendre le gaz pour une pression illimitée; il paraît rationnel d'interpréter ce résultat en disant que α est le volume absolu de la matière, les molécules devant finir par se toucher dans ces condi-

tions, et non seulement les molécules, mais les atomes formant les molécules.

Dupré et M. Hirn sont arrivés, par des voies bien différentes entre elles et de celle que je viens d'exposer, à un résultat analogue dans certaines limites, mais conduisant à une interprétation bien différente de ceux qui résultent de l'ensemble de mes recherches.

Dupré, en effet, des formules fondamentales de la Théorie mécanique de la chaleur, telles qu'il les expose dans son Ouvrage (Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*), déduit, comme seconde approximation de la loi de Mariotte, la loi suivante, dite *des covolumes*, que je rapporte textuellement :

« *A température constante, les tensions d'une masse gazeuse sont en raison inverse des volumes tous diminués d'une petite quantité constante* $c_0 u_0$ *qui les complète et porte le nom de* covolume *lorsque le volume* u_0 *dans les circonstances normales est l'unité.* »

Pour l'azote, l'air et l'acide carbonique, le covolume de Dupré est positif, pour l'hydrogène il est négatif. Cherchant à vérifier cette loi au moyen des données numériques du travail classique de Regnault, Dupré trouva que la vérification se fait assez bien pour l'hydrogène, ce qui se comprend facilement après ce qui vient d'être dit; mais, pour l'azote et surtout pour l'acide carbonique, elle laisse beaucoup à désirer; il ne pourrait en être autrement, la loi du covolume supposant que la courbe représentative des résultats est droite en disposant les coordonnées comme je l'ai fait, condition qui n'est réalisée ni pour l'azote, ni pour l'acide carbonique, si ce n'est pour des températures ou sous des pressions pour lesquelles le covolume deviendrait précisément de signe contraire à celui qu'admettait Dupré. La loi du covolume avec l'interprétation que lui donnait ce physicien ne peut donc pas être admise.

M. Hirn a publié sur le même sujet un travail considé-

rable (Hirn, *Théorie mécanique de la chaleur,* t. II). Ce savant, cherchant à interpréter les écarts de la loi de Mariotte, fait remarquer que, alors même que les molécules gazeuses n'auraient aucune action réciproque, le gaz ne pourrait suivre la loi, parce que la partie variable du volume n'est pas le volume entier du gaz, mais celui-ci diminué du volume des atomes, ce qui revient à la quantité α définie précédemment. M. Hirn admet que c'est seulement la partie variable du volume qui doit entrer dans l'expression de la loi de Mariotte, ce qui est loin d'être évident.

Dans le cas où l'on ne peut plus négliger les actions réciproques des molécules, M. Hirn fait intervenir une pression intérieure s'ajoutant à la pression extérieure, et l'expression générale de la loi à température constante devient

$$(P + p)(V - \alpha) = (P' + p')(V' - \alpha),$$

p et p' étant les pressions internes relatives aux volumes V et V'. Pour l'hydrogène p et p' seraient sensiblement nuls et l'on aurait

$$P(V - \alpha) = \text{const.},$$

ainsi que M. Hirn l'a vérifié, au moyen des nombres de Regnault.

Pour l'azote, la correction du volume devient insuffisante et n'aurait même plus le même signe; il faudrait donc, pour expliquer l'écart de ce gaz, admettre une pression interne déjà très notable; or, si cela a lieu pour l'azote dès les pressions inférieures à 20^{atm}, il n'est réellement pas possible d'admettre qu'il n'en soit pas de même pour l'hydrogène quand ce gaz est réduit à la trois-centième partie de son volume. Or, pour des pressions de 430^{atm} et même très certainement pour des pressions plus élevées, la loi de compressibilité de l'hydrogène est représentée par la relation

$$p(V - \alpha) = \text{const.}$$

absolument comme aux faibles pressions, la pression interne y serait donc nulle. Bien plus, si nous examinons les résultats relatifs à l'acide carbonique et à l'éthylène, nous remarquerons de nouveau qu'aux températures voisines du point critique une grande partie de la courbe devient droite, comme cela a lieu pour l'acide carbonique à 35° depuis 100^{atm} jusqu'à 430^{atm}, et que la même chose a lieu à 18° entre les mêmes limites de pression alors que l'acide carbonique est liquide, c'est-à-dire a subi la liquéfaction proprement dite. Dans ces conditions, la compressibilité du gaz est donc représentée par la relation

$$p(V - \alpha) = \text{const.},$$

et α y a la même valeur qu'à 100° et aux températures supérieures, alors que la même formule représente le phénomène depuis les pressions inférieures. Il résulte de là que dans des circonstances où la pression intérieure devrait atteindre une valeur très grande (à 35° entre 100 et 400^{atm}), cette pression disparaît de la relation, tandis qu'au contraire elle y jouerait un rôle prépondérant entre la pression normale et 100^{atm}, où elle devrait expliquer à elle seule *la plus grande partie de la variation de volume*.

J'ai déjà montré que, même en tenant compte du volume atomique, l'existence d'une pression intérieure s'ajoutant simplement dans la formule à la pression extérieure est insuffisante pour rendre compte des écarts de la loi de Mariotte; la démonstration portait alors sur des différences numériques assez petites : aujourd'hui je puis, avec les résultats auxquels je suis arrivé, rendre le fait beaucoup plus évident; je reprendrai donc la démonstration et je la compléterai en introduisant de suite dans les formules le volume atomique.

Soient V le volume du gaz sous la pression P à la température T et α le volume atomique correspondant; compri-

mons-le jusqu'à P'. Soit V' le nouveau volume à la même température.

On aura

$$(1) \qquad \frac{(P+p)(V-\alpha)}{(P'+p')(V'-\alpha)} = 1$$

p et p' étant les pressions internes sous les volumes V et V'.

Chauffons maintenant le gaz jusqu'à T' degrés et soit P_1 la pression nécessaire pour ramener le volume à V; la pression intérieure, si elle ne dépend que de l'écartement moyen des molécules, sera de nouveau p.

Comprimons jusqu'à ce que le volume soit égal à V'; soit P_1 la pression nécessaire pour cela. La pression interne sera de nouveau p', et l'on devra avoir

$$(2) \qquad \frac{(P_1+p)(V-\alpha)}{(P'_1+p')(V'-\alpha)} = 1.$$

Les relations (1) et (2) peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$(3) \qquad \frac{P(V-\alpha)}{P'(V'-\alpha)} = 1 + \frac{p'(V'-\alpha)-p(V-\alpha)}{p'(V'-\alpha)},$$

$$(4) \qquad \frac{P_1(V-\alpha)}{P'-\alpha)} = 1 + \frac{p'(V'-\alpha)-p(V-\alpha)}{P'_1(V'-\alpha)}.$$

Posons

$$(5) \qquad \frac{p'(V'-\alpha)-p(V-\alpha)}{P'(V'-\alpha)} = a,$$

$$(6) \qquad \frac{p'(V'-\alpha)-p(V-\alpha)}{P'_1(V'-\alpha)} = a'.$$

Les relations (3) et (4) deviennent

$$\frac{P(V-\alpha)}{P'(V'-\alpha)} = 1 + a,$$

$$\frac{P_1(V-\alpha)}{P'_1(V'-\alpha)} = 1 + a;$$

a et a' sont les écarts de la loi de Mariotte déjà corrigée du volume atomique, c'est-à-dire les écarts de la loi

$$p(\mathrm{V} - \alpha) = \text{const.}$$

On a, du reste, en divisant (5) par (6),

$$(7) \qquad \frac{a}{a'} = \frac{\mathrm{P}'_1}{\mathrm{P}_1}.$$

Les écarts de la loi $\mathrm{P}(\mathrm{V} - \alpha) = \text{const.}$ doivent donc être en raison inverse des pressions finales P_1 et P'_1 correspondantes.

Prenons par exemple l'acide carbonique à 35° et entre les limites de pression 30^{atm} et 70^{atm}; on déduit facilement des courbes qu'à 100° c'est pour des pressions de 40^{atm} et 220^{atm} que le gaz reprend les mêmes volumes qu'à 30^{atm} et 70^{atm} et à 35°.

On devra donc avoir

$$\frac{a}{a'} = \frac{220}{40}.$$

Les volumes V et V' sont donnés de suite par les ordonnées correspondant à 30^{m} et 70^{m}; il suffit de diviser celles-ci par les pressions correspondantes; la valeur de α se déduit de la portion droite des courbes dont elle est le coefficient angulaire. On trouve ainsi sans difficulté

$$\mathrm{V} = 7{,}9, \quad \mathrm{V}' = 1{,}03, \quad \alpha = 0{,}625.$$

On doit donc avoir

$$\frac{(7{,}9 - 0{,}625)30}{(1{,}03 - 0{,}625)70} = 1 + a,$$

$$\frac{(7{,}9 - 0{,}625)40}{(1{,}03 - 0{,}625)220} = 1 + a',$$

d'où, en effectuant les calculs,

$$a = 5{,}65,$$

$$a' = 1{,}81.$$

Donc enfin, d'après la relation (7),

$$\frac{5,65}{1,81} = \frac{220}{40} \quad \text{ou} \quad 3,12 = 5,5,$$

différence hors de toute proportion avec celle qui pourrait résulter d'erreurs expérimentales, et quoique la vérification n'ait été faite qu'approximativement.

La pression interne ne peut donc pas être admise dans la théorie des gaz en tant que pression ne dépendant que de la distance moyenne des molécules, et par conséquent fonction du volume seul ; c'est aussi une fonction de la température, ainsi que M. Blaserna en avait déjà émis l'opinion (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXIX ; 1869).

Dans ses calculs sur le travail interne dans les gaz, M. Hirn fait usage de la pression interne ; les résultats auxquels il arrive peuvent donc paraître en désaccord avec ceux auxquels je suis conduit ; sans vouloir ici entrer dans aucun détail, je ferai seulement remarquer que ce désaccord peut n'être qu'apparent et tenir seulement à ce que c'est plutôt dans l'intérieur des molécules qu'entre celles-ci que la majeure partie du travail est effectuée, sans pour cela que la valeur numérique calculée de ce travail soit erronée.

M. Clausius a développé une théorie, devenue classique, qui peut rendre compte assez simplement des écarts de la loi de Mariotte ; dans cette théorie, dont la première idée remonte à Bernoulli et la première explication de la loi de Mariotte à Krœnig, la pression est produite par le choc des molécules sur les parois des vases et dépend de la force vive de leur mouvement de translation.

Quand on comprime un gaz à température constante, il suffit, pour se rendre compte des écarts, d'admettre qu'une partie de la force vive du mouvement de translation passe dans les mouvements internes des molécules ou dans

leurs mouvements de rotation; il en résulte de suite une diminution du produit pv. Comme l'effet du volume des atomes doit être de faire dévier de la loi en sens contraire, on conçoit les différentes phases par lesquelles passe la compressibilité suivant celle des deux causes qui l'emporte; elles peuvent en particulier se détruire et le gaz suivre accidentellement la loi, comme cela a lieu à l'ordonnée minima.

L'ensemble des résultats auxquels je suis arrivé montre assez clairement qu'il ne peut y avoir une théorie spéciale pour les gaz et une pour les liquides. Si l'on considère, par exemple, les courbes de l'hydrogène, comment admettre qu'il faille une théorie pour expliquer ce que représente une portion de ces lignes et une autre pour expliquer ce que représente le reste, alors que leur forme montre clairement qu'on a affaire à un phénomène d'une continuité parfaite? Or la théorie des chocs ne saurait s'appliquer à l'hydrogène à 400^{atm} alors que le rapprochement de ses molécules en fait plutôt un liquide qu'un gaz. Tant qu'il ne s'agit que de gaz se trouvant dans les conditions de l'acide carbonique et de l'éthylène à la température ambiante, on conçoit que les deux parties de la courbe situées de chaque côté de l'ordonnée minima soient régies par des théories différentes, parce qu'il reste entre elles une variation brusque qui peut être considérée comme la limite de deux états différents; mais il n'en est plus de même pour ces gaz à une température plus élevée ou pour l'hydrogène, comme je viens de le dire, dès la température ordinaire.

Il est très remarquable que la loi exprimée par la relation $p(V - \alpha) = \text{const.}$, à laquelle m'a conduit directement l'expérience et qui paraît la loi limite vers laquelle convergent les gaz quand on élève leur température, soit aussi celle qui régit aux températures voisines du point critique la compressibilité du corps aux pressions supé-

rieures, alors qu'il est plutôt un liquide qu'un gaz; j'ajouterai même que c'est aussi la loi des liquides, tout au moins dans les limites expérimentales des résultats actuels, car, ainsi qu'on le voit sur le faisceau des courbes, à 18° l'acide carbonique, qui alors est un liquide proprement dit, suit exactement la même loi; sa courbe est une ligne droite dont le coefficient angulaire est α. On arrive ainsi à ce résultat, qui paraît tout d'abord paradoxal, que l'élévation de température porte le gaz à l'état de liquide parfait et que la région du réseau des courbes située à gauche de la ligne des ordonnées minima, celle qui correspond précisément à l'état gazeux dans le sens ordinaire du mot, est une période de troubles conduisant au phénomène de la liquéfaction proprement dite, phénomène qui disparaît quand la température s'élève et que le corps devient un fluide parfait, pour employer un mot qui s'applique aussi bien aux liquides qu'aux gaz.

Cet état est défini par la relation simple $p(V-\alpha)=\text{const.}$ ou $pW = \text{const.}$, W étant le volume interatomique. La loi qu'elle exprime est si simple, qu'on est naturellement porté à en chercher une explication tirée de la considération du volume interatomique seul, ce que j'ai dit de la pression intérieure montrant du reste que l'attraction moléculaire ne paraît pas jouer dans les changements de volume des gaz ou des liquides un rôle aussi important qu'on l'a supposé. Ce rôle doit se réduire à des perturbations tout à fait secondaires de la loi en question, perturbations qui peuvent être par exemple de l'ordre de grandeur des écarts de la loi de Mariotte quand on reste dans les limites de pression explorées par Regnault.

Pour arriver à une explication fondée sur la considération du volume atomique seulement, nous remarquerons d'abord que la loi $PW = \text{const.}$ peut s'énoncer ainsi : les choses se passent comme s'il y avait entre les particules matérielles un fluide infiniment subtil et suivant rigoureu-

sement la loi de Mariotte, ces particules ou les groupes qu'elles forment n'ayant qu'une force vive de translation négligeable, et n'agissant autrement que par le volume qu'elles occupent ou comme de simples parois.

Pourquoi ce fluide ne serait-il pas l'éther dans un certain degré de condensation? Cette hypothèse rend parfaitement compte des faits; elle n'exclut pas la théorie des chocs, comme on a dû le voir; elle restreint seulement les limites entre lesquelles elle est applicable. L'éther doit évidemment jouer un certain rôle dans les phénomènes dont nous nous occupons; cela est admis, mais ce rôle n'a jamais été précisé, on n'en a jamais rien dit que je sache. Si l'on considère l'importance exclusive de l'éther dans les phénomènes lumineux, l'analogie de ceux-ci avec les phénomènes calorifiques et la connexité de ces derniers avec ceux que nous étudions actuellement, la nécessité que l'éther y doive jouer un rôle important s'impose d'elle-même.

Il est vraisemblable que les molécules sont entourées, dans quelque état, solide, liquide ou gazeux, qu'on les considère, d'atmosphères d'éther; ces atmosphères expliqueraient même leur parfaite élasticité, qu'on admet dans la théorie des chocs, élasticité qu'il est bien difficile de s'expliquer autrement et qui serait même absolument inexplicable pour un corps dont la molécule serait simple, c'est-à-dire réduite à un seul atome. Cela étant, prenons un gaz sous une faible pression et à une température peu supérieure à son point critique, et comprimons-le d'abord à température constante. La théorie des chocs pourra expliquer la loi de Mariotte; les changements de distribution de la force vive entre le mouvement de translation, le mouvement intérieur des molécules et leur mouvement de rotation pourront expliquer les écarts, et même, dans une certaine mesure, l'attraction moléculaire pourra joindre son effet à cette dernière cause. Le gaz se compri-

mera donc plus que l'indique la loi de Mariotte, même en tenant compte du volume occupé par les atomes; mais bientôt ceux-ci, avec leur atmosphère d'éther occupant la majeure partie du volume, s'entre-gêneront tellement que leurs mouvements de translation s'éteindront rapidement. Cela arrivera au voisinage de l'ordonnée minima. Enfin, les pressions augmentant toujours, les atmosphères d'éther finiront par se toucher, les molécules seront comme suspendues dans l'éther, formant un milieu continu qui par sa réaction produira la pression contre les parois du vase, et, si celui-ci suit la loi de Mariotte, loi limite d'un fluide infiniment subtil, le volume qu'il occupe étant précisément W, on aura $PW = \text{const.}$ ou $P(V-\alpha) = \text{const.}$; alors, quoiqu'il n'y ait pas eu liquéfaction proprement dite, le corps est plutôt un liquide qu'un gaz, parce que les mouvements de translation qui sont le caractère de l'état gazeux ont disparu.

Lorsqu'on viendra à élever la température, les atmosphères d'éther se dilateront, et en même temps la molécule elle-même, dont les atomes s'écartent peu à peu jusqu'à la décomposition; le volume total des atmosphères d'éther étant plus grand, la loi $pW = \text{const.}$ devra commencer à s'appliquer pour la même masse gazeuse sous un plus grand volume que quand la température était plus basse; c'est, en effet, ce que paraît bien vérifier ce fait que pour une même masse gazeuse le volume correspondant à l'ordonnée minima croît avec la température.

La température croissant toujours, la fraction du volume total occupée par l'éther croîtra également et, le rôle de celui-ci devenant prépondérant, les courbes se relèveront et se transformeront progressivement en ligne droite.

Je crois devoir ajouter, pour aller au-devant d'une objection, qu'il ne s'agit que de l'éther retenu, condensé autour des molécules et formant les atmosphères de celles-ci.

L'éther non condensé répandu dans l'espace intermoléculaire, quel que soit l'écartement des molécules, n'est pas ici une difficulté; celui-ci n'oppose aucune réaction; pour lui, les parois des vases n'existent pas; il n'y a pas lieu de s'en préoccuper.

L'hypothèse que je viens de discuter rend donc facilement compte des diverses particularités du phénomène établies par l'expérience; elle n'exclut point les théories auxquelles presque tous les physiciens se sont ralliés; elle ne me paraît en désaccord avec aucun fait expérimental certain. Elle restreint les limites dans lesquelles la théorie des chocs paraît pouvoir s'appliquer, en établissant entre l'état gazeux et l'état liquide une transition se faisant sans soubresauts et dont le mécanisme est facile à saisir; elle n'introduit enfin aucune difficulté dans l'explication du phénomène de la liquéfaction proprement dite.

J'ai déjà dit que la loi PW = const., qui paraît bien la loi générale des fluides, s'appliquait à l'acide carbonique liquide au-dessous du point critique, comme l'indique la ligne droite relative à la température de 18° qu'on voit sur le faisceau des courbes. J'ai cherché à vérifier le même fait avec plusieurs liquides, notamment avec l'éther chlorhydrique, dont j'ai fait connaître, il y a quelques années, la compressibilité jusqu'à 100° et jusqu'à 37^{atm} (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI; *Mémoire sur la compressibilité des liquides*). La loi se vérifie avec une assez grande exactitude; toutefois, pour ne pas se faire d'illusion au sujet de ces vérifications, il est bon de faire la remarque que voici : si un liquide était complètement incompressible, sa courbe serait nécessairement une ligne droite, puisque l'ordonnée serait proportionnelle à p, v étant constant. Pour les liquides, en général, qui sont peu compressibles, la courbe diffère donc forcément peu d'une ligne droite, quelle que soit la loi de compressibilité. On ne pourrait donc rien conclure de certain avec la plupart

des liquides; mais il en est tout autrement avec l'acide carbonique liquide, et *a fortiori* avec l'hydrogène, dans des limites de pression aussi écartées que celles entre lesquelles j'ai opéré.

Il me reste encore à donner les valeurs numériques du volume atomique. Je l'ai calculé pour l'hydrogène, l'acide carbonique et l'éthylène, qui présentent des portions droites parfaitement nettes et très étendues. Pour les autres gaz, on pourrait faire une erreur assez considérable sur la direction limite des droites.

Pour obtenir α, il suffit d'établir la relation

$$p(V-\alpha)=p'(V'-\alpha)$$

entre deux pressions un peu éloignées et comprenant une portion de courbe sensiblement rectiligne; p, v, p' et v' étant donnés par l'expérience, on en tire la valeur de α. On obtient ainsi le volume atomique de la masse gazeuse qui a servi aux expériences d'après lesquelles les courbes ont été construites; cette masse gazeuse est définie par la pression normale et la température à laquelle les manomètres ont été remplis de gaz.

J'ai rapporté le volume atomique à l'unité de volume du gaz à 0° et sous la pression de 76^{mm} de mercure, et j'ai obtenu les nombres suivants :

Hydrogène.....................	0,00078
Acide carbonique...............	0,00170
Éthylène......................	0,00232

Je ferai remarquer, en terminant, que l'interprétation qui a été faite de la valeur de α est indépendante de l'hypothèse par laquelle on cherche à établir la théorie des gaz; il suffit, quelle qu'en soit la raison, que la courbe de compressibilité tende à devenir une ligne droite, car on a alors $pv=\alpha p+b$ ou $V=\alpha$ pour $p=\infty$; α est donc, quelque théorie qu'on admette, le plus petit volume que puisse

occuper la matière : il est naturel d'admettre que c'est son volume atomique.

Cette remarque s'applique particulièrement à l'hydrogène dont les lignes sont sensiblement droites dans leur ensemble; pour les autres gaz, la détermination de α reposant sur des considérations tirées de l'ensemble des courbes, mais moins certaines, les résultats doivent être donnés avec plus de réserve.

Il me reste encore, pour épuiser ce sujet dans les limites que je me suis tracées, à étudier la compressibilité aux pressions inférieures à celles où commencent les expériences du présent travail. Ces expériences seront faites directement avec un manomètre à l'air libre; j'espère pouvoir les pousser jusqu'à 300°. Il me reste aussi à descendre jusqu'à des pressions extrêmement faibles, quelques millimètres; j'ai déjà publié un travail sur ce sujet (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, 1876). Je reprendrai ces expériences en faisant subir à la méthode que j'ai employée et surtout aux appareils des perfectionnements considérables; ces recherches seront terminées, je l'espère, dans le courant de la prochaine année scolaire.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DIFFUSION;

PAR M. L. JOULIN.

INTRODUCTION.

L'absorption des gaz par les corps poreux dans l'état de saturation, en fonction du temps, de la température et de la pression, intéresse l'étude du mécanisme de la respiration dans les deux règnes. Sur ce point de la Physique moléculaire, les expériences de de Saussure sur les conden-

sations de différents gaz par le charbon de bois à la température et à la pression ordinaires sont presque les seules à citer. J'ai déterminé les absorptions soit de gaz isolés, soit de mélanges gazeux, pour des pressions variant de quelques centimètres de mercure à 4^{atm} et des températures comprises entre -20° et $+250^{\circ}$.

Les échanges entre les gaz condensés et des atmosphères limitées n'avaient point été étudiés jusqu'ici; on trouvera plus loin les résultats obtenus.

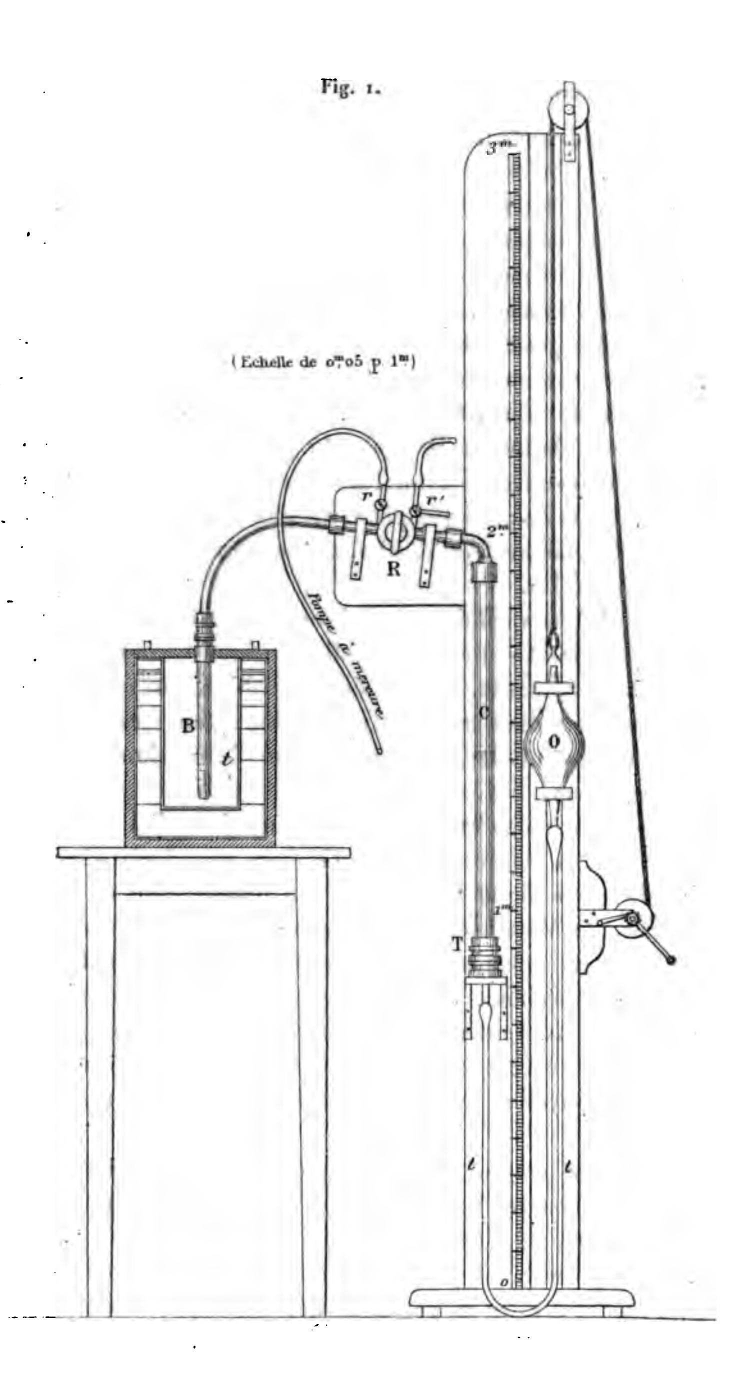
D'après Dalton et Henry, « le poids des gaz dissous à saturation est proportionnel à la pression qu'exercent les gaz non dissous; lorsque plusieurs gaz se trouvent en présence d'un même liquide, chacun d'eux est absorbé comme s'il était seul ».

Quant à la variation de l'absorption avec la température, on savait seulement qu'elle diminue quand la température augmente. Mes expériences, bien que peu nombreuses, semblent montrer que l'absorption des gaz par les liquides suit les mêmes lois que l'occlusion par les corps poreux.

Les principales expériences connues jusqu'ici sur l'osmose des gaz étaient celles de Graham sur l'hydrogène et l'acide carbonique séparés par un diaphragme de baudruche, de Matteucci sur l'oxygène et l'acide carbonique séparés par une membrane animale fraîche; enfin la célèbre expérience de Prietsley sur l'artérialisation du sang veineux renfermé dans une membrane exposée à l'air. J'ajoute à ces faits acquis un certain nombre d'observations nouvelles se rapportant à l'étude de la respiration.

Méthode employée. — L'appareil représenté par la figure ci-contre se compose d'un réservoir manométrique C, en relation avec un récipient B, tube ou ballon, où l'on place le corps à étudier. Le réservoir comprend une cloche divisée en verre, coiffée d'une calotte en fonte

Fig. 1.



(Echelle de 0m,05 p. 1m)

avec robinet R, et mastiquée à sa partie inférieure dans une douille en fer taraudée T, qui se visse sur un ajutage de même métal; cet ajutage est relié par un tube en caoutchouc avec un œuf en verre O, servant, comme dans la pompe Alvergniat, à faire varier la pression. Tous les tubes de communication sont en plomb, l'expérience ayant montré que le caoutchouc, quelle que soit son épaisseur, laisse passer les gaz. Pour la condensation d'un seul gaz, le robinet R a $0^m,002$ à $0^m,003$ d'ouverture seulement. Pour celle des mélanges gazeux ou les échanges de gaz condensés avec une atmosphère limitée, le robinet et les tubes de communication ont une ouverture de $0^m,01$, indispensable pour le mélange rapide des diverses parties de la masse gazeuse. Le robinet r fait communiquer le récipient avec la pompe à mercure; le robinet r', la cloche manométrique avec les gazomètres.

La pression a varié de quelques centimètres de mercure à 4^{atm}; la température, de $-20°$ à $+250°$, en plongeant successivement les récipients dans des mélanges réfrigérants ou des bains d'huile à température constante.

Toutes les parties de l'appareil ont été jaugées au mercure ou mesurées géométriquement; la cloche est divisée de $0^m,02$ en $0^m,02$; des thermomètres convenablement disposés donnent la température des différentes portions de la masse gazeuse. Les niveaux dans la cloche et l'œuf sont relevés au viseur. L'analyse des gaz se fait sur 20^{cc} à 30^{cc} environ, avec l'appareil Doyère : l'acide carbonique est absorbé par la potasse, l'oxygène par le pyrogallate de potasse; l'hydrogène est déterminé par détonation et l'azote par différence.

Pour l'absorption d'un seul gaz, on mesure les volumes avant l'ouverture de la communication et lorsque le niveau du mercure est devenu stationnaire; pour les mélanges gazeux ou les échanges, on détermine le volume et la composition au bout de différents temps, jusqu'au

moment où ils ne varient plus. Les volumes de toutes les masses gazeuses sont ramenés à l'état sec, s'il y a lieu, et à 0° et 760mm.

CORPS POREUX.

La plupart des expériences ont été faites avec le charbon de bois. Un morceau de charbon est-il homogène? Deux morceaux sont-ils comparables? Quelle confiance accorder à ce charbon qui retient toujours du gaz, à quelque température qu'on l'ait élevé? Comment tenir compte de la faculté qu'il possède de s'unir à l'oxygène à une température inférieure à celle qu'on admet généralement? Ces difficultés pouvaient arrêter. D'un autre côté, le charbon est facile à préparer; les coefficients d'absorption des gaz par ce corps sont considérables, et des expériences préliminaires ont montré que deux morceaux de charbon préparés dans les mêmes conditions ont sensiblement le même pouvoir absorbant et que plusieurs condensations successives n'altèrent pas notablement la valeur de ce pouvoir absorbant.

Le charbon dont nous nous sommes servi provenait d'une espèce de nerprun (*Rhamnus frangula*), distillé en vase clos vers 300°, passé au feu de forge, séché au rouge sombre, et épuisé de gaz par le vide vers 250° dans le récipient même de l'appareil. Quelques expériences ont porté sur la mousse et le noir de platine : dans les conditions de température et de pression réalisées, les absorptions ont été très faibles et les résultats contradictoires; nous ne les rapporterons pas ici.

ABSORPTION D'UN GAZ SEC.

On a opéré sur l'acide carbonique, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et l'ammoniaque.

La saturation, à une température et une pression données, est sensiblement la même, que le charbon ait

été épuisé de gaz ou préalablement saturé dans d'autres conditions : ce qui permet d'abréger les expériences en faisant croître ou décroître successivement la température et la pression, sans ramener le charbon à l'épuisement initial.

Le Tableau I donne les quantités de gaz absorbées par un morceau de charbon de 4^{gr} pour des températures qui ont varié de $-17°$ à $+250°$ et des pressions de 60^{mm} à 2500^{mm} de mercure. L'énoncé des résultats peut être simplifié si l'on considère les quantités de gaz condensées pour une même température à différentes pressions et pour une même pression à différentes températures.

Azote. — 1° A une même température, la quantité pondérale condensée est sensiblement proportionnelle à la pression. Toutefois, les droites isothermes semblent ne pas passer par l'origine et s'en éloigner un peu quand la température augmente. Quant au coefficient angulaire de ces droites, il varie en sens inverse de la température, moins rapidement qu'elle.

2° Les lignes isobares constituent une série de courbes à convexité tournée vers l'origine, asymptotes à l'axe des températures.

3° Le temps nécessaire pour la saturation entre deux points de l'échelle des pressions, toujours assez court, de cinq à vingt-cinq minutes, augmente avec la quantité de gaz condensée.

Oxygène. — Les expériences n'ont pas été poussées au delà de 50° ; elles ont donné lieu aux mêmes observations que pour l'azote, si ce n'est que les coefficients angulaires des droites isothermes sont plus grands.

Hydrogène. — Une seule série d'expériences, à 0°, pour des pressions successivement croissantes. Le coefficient angulaire de la droite isotherme est notablement moindre que pour les deux gaz précédents.

Acide carbonique. — 1° A une même température, la

quantité pondérale condensée augmente d'abord beaucoup plus vite que la pression et d'autant plus que la température est plus basse. Pour des températures croissant de — 17° à + 250°, les lignes isothermes affectent la forme de paraboles, à paramètre de plus en plus petit, dont les sommets iraient en s'éloignant de l'origine, mais très peu à mesure que la température augmente. A partir d'une valeur de la pression d'autant plus élevée que la température est plus basse, l'accroissement de la quantité condensée est sensiblement proportionnel à celui de la pression, c'est-à-dire que la fonction devient linéaire. Le coefficient angulaire des droites faisant suite aux courbes semble augmenter un peu quand la température diminue.

2° Les courbes isobares ont la forme hyperbolique déjà observée pour l'azote, mais bien plus accentuée ici; les centres des hyperboles vont en s'élevant sur l'axe des pressions à mesure que la température augmente.

3° Le temps nécessaire pour la saturation, notablement plus grand que pour l'azote et l'oxygène, a varié de quinze minutes à deux heures trente minutes et va en augmentant avec la quantité de gaz condensée. A une pression et une température données, la marche de l'absorption vers l'état de saturation est représentée par une fonction logarithmique du temps.

Ammoniaque. — Deux séries d'expériences seulement : à 0°, pression croissant de 60^{mm} à 2200^{mm} de mercure; à 760^{mm}, température croissant de 0° à 200°. La condensation ayant atteint 1200^{cc} pour 0° et 2200^{mm}, une partie du gaz était liquéfiée. Les deux courbes sont analogues à celles de l'acide carbonique.

Ces observations peuvent se résumer de la manière suivante :

1° Dans toute la portion de l'échelle des pressions parcourue pour les gaz difficilement liquéfiables, à partir

d'une certaine valeur seulement de la pression pour les gaz facilement liquéfiables, l'accroissement de la quantité de gaz condensée est proportionnel à l'accroissement de la pression pour une même température, et le rapport ne varie pas beaucoup pour les différents gaz étudiés. Pour les gaz difficilement liquéfiables, il y a presque proportionnalité des quantités absorbées aux pressions, c'est-à-dire que ces gaz se condensent dans le charbon de la même manière qu'ils se dissolvent dans un liquide (loi de Dalton).

2° Pour les gaz difficilement liquéfiables pour lesquels la courbe isobare s'écarte peu d'une ligne droite, si l'on suppose que le volume des cavités du corps poreux ne change pas dans les limites de température réalisées, les variations des quantités de gaz condensées sous une même pression sont liées aux variations de température par une sorte de binôme analogue à celui de la dilatation. Il en est de même pour les gaz facilement liquéfiables dans la portion de la courbe qui s'écarte peu d'une ligne droite : pour l'acide carbonique, par exemple, le coefficient du binôme serait les deux tiers de celui de la dilatation des gaz.

ABSORPTION D'UN MÉLANGE GAZEUX.

On a opéré sur l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'acide carbonique, mélangés deux à deux, trois à trois, dans les proportions déjà employées dans les recherches sur la respiration. L'oxygène pouvant se combiner avec le mercure, on s'est assuré que la correction serait très faible pour la durée ordinaire des expériences .

Air ordinaire. — De 800^{mm} à 1800^{mm} de pression, les quantités condensées à saturation sont sensiblement proportionnelles aux pressions pour une même température (*voir* Tableau II). La condensation de l'air est beaucoup plus lente que celle des composants ; enfin la composition

des gaz condensés n'est pas celle du mélange primitif, ainsi que le montrent les chiffres suivants. La composition pour 100 des gaz condensés en vingt-quatre heures par $12^{gr},70$ de charbon à 0° et 760^{mm} ont été : oxygène, $32^{cc},42$; azote, $67^{cc},68$.

$\frac{9}{10}$ *oxygène* + $\frac{1}{10}$ *acide carbonique.* — Les résultats (*voir* Tableau II) font ressortir l'absorption plus grande du gaz qui, seul, eût été le plus condensé, et la lenteur de la saturation par les mélanges gazeux.

$\frac{9}{10}$ *air atmosphérique* + $\frac{1}{10}$ *acide carbonique.* — Mêmes observations que précédemment (*voir* Tableau II).

$\frac{9}{10}$ *azote* + $\frac{1}{10}$ *acide carbonique.* — La saturation n'est pas terminée après cent quarante-trois heures, mais touche manifestement à sa fin ; tandis que l'azote condensé atteint rapidement son maximum, l'acide carbonique s'absorbe d'une manière continue pendant toute la durée de l'opération; si l'on rapproche les résultats observés au bout de cent quarante-trois heures des chiffres trouvés plus haut pour la condensation de chacun des gaz du mélange à différentes pressions, on voit que les quantités pondérales de chaque gaz, formant l'atmosphère intérieure du charbon, ne s'écartent pas beaucoup de celles qui auraient été condensées par le même charbon si ce gaz avait été seul avec la pression qu'il a dans l'atmosphère extérieure finale.

$\frac{1}{2}$ *acide carbonique* + $\frac{1}{2}$ *hydrogène.* — Dans une première expérience, on a suivi pendant cent trente heures les variations de composition et de volume d'un mélange de gaz formé à l'origine de parties égales d'hydrogène et d'acide carbonique; dans une deuxième, la saturation étant établie à 0° et 760^{mm}, on a fait passer la pression successivement à 400° et 1654^{mm}. Les résultats se résument ainsi (*voir* Tableau II) : 1° la saturation est très lente; 2° en la supposant atteinte après les cent trente heures, les quantités de chacun des gaz formant l'atmosphère intérieure se rapprochent de ce qu'elles seraient

si le gaz était seul avec la pression qu'il a dans le mélange.

En résumé, à ne considérer que l'état de saturation, ces observations montrent : 1° que le temps de la saturation pour un mélange gazeux est beaucoup plus long que pour chacun des gaz formant le mélange; 2° que chacun des gaz se comporte comme s'il était seul à la pression qu'il a dans l'atmosphère extérieure finale; 3° que le rapprochement des résultats donnés par les mélanges d'acide carbonique et d'hydrogène, d'acide carbonique et d'azote, réserve faite des proportions différentes des deux gaz dans chaque mélange, ferait ressortir une influence de la nature du deuxième gaz sur la rapidité de l'absorption du premier dans les deux mélanges différents.

ÉCHANGES ENTRE DES GAZ CONDENSÉS ET UNE ATMOSPHÈRE LIMITÉE.

Un fait important s'est dégagé des premières expériences : c'est que l'équilibre entre les gaz des atmosphères intérieure et extérieure au charbon est le même que celui qui répond à la condensation par le charbon épuisé d'un mélange gazeux formé de la totalité des gaz intérieurs et extérieurs. Voici deux expériences à l'appui de cette proposition. 1° Condensation d'un mélange de : CO^2, 55,81; H, 44,19; après quatre-vingt-une heures, l'atmosphère extérieure a pour composition pour 100 : CO^2, 38,36; H, 61,44. L'atmosphère intérieure est de $306^{cc},20$, renfermant : CO^2, $284^{cc},36$; H, $23^{cc},56$. 2° Du charbon ayant condensé de l'hydrogène est mis en contact d'une atmosphère de composition telle qu'avec l'hydrogène condensé elle forme à peu près la composition de l'atmosphère primitive de l'expérience précédente; après soixante-douze heures, la composition de l'atmosphère extérieure est de : CO^2, 40,54; H, 59,36. L'atmosphère intérieure

se compose de $295^{cc},50$, comprenant : CO^2, $268^{cc},20$, H, $27^{cc},30$, chiffres qui diffèrent peu de ceux de la première observation.

L'expérience vérifie du reste que l'équilibre résultant des échanges est le même, quel que soit celui des deux gaz qui ait été primitivement condensé. Le Tableau III renferme les résultats des échanges entre différents gaz condensés : H, CO^2, Az + CO^2, air ordinaire + CO^2, et des atmosphères limitées : $\frac{3}{5}CO^2 + \frac{2}{5}H$, $\frac{1}{2}CO^2 + \frac{1}{2}H$, air ordinaire, à la température de 0° et à la pression de 760^{mm}. Tous ces résultats peuvent être considérés comme venant à l'appui de la proposition que nous avons énoncée.

En résumé, on croit pouvoir conclure de ces premières observations : 1° que les échanges entre les atmosphères extérieure et intérieure d'un corps poreux donnent lieu au même équilibre que la condensation d'un mélange formé de tous les gaz tant intérieurs qu'extérieurs; cet énoncé n'est autre chose que la loi de Dalton sur la dissolution des mélanges gazeux; 2° que ces échanges se font lentement, comme l'absorption des mélanges gazeux.

MÉLANGES DE GAZ ET DE VAPEUR.

La vapeur d'eau mouillant un gaz n'a qu'une très faible influence sur son absorption par le charbon; il n'en est pas de même de la vapeur d'éther : l'absorption de CO^2 mouillé de cette vapeur a été la moitié seulement de ce qu'elle est avec le gaz sec.

L'influence, sur les échanges entre des gaz secs occlus et une atmosphère limitée également sèche, de l'introduction de vapeurs de différents liquides restant continuellement saturées ressort des expériences suivantes, faites à la température et à la pression ordinaires : de l'eau et de l'alcool ont été introduits dans des cloches renfermant 300^{cc} ($\frac{1}{2}CO^2 + \frac{1}{2}$ air ordinaire), dont les échanges avec les gaz

atmosphériques condensés par 4^{gr} de charbon avaient commencé depuis deux heures; les équilibres qui tendaient à s'établir ont été entièrement troublés; l'absorption de CO^2 s'est immédiatement arrêtée, et, après cent vingt heures, la condensation de ce gaz était, pour l'eau la moitié de celle produite au moment de l'introduction du liquide, pour l'alcool le cinquième seulement de cette quantité.

CORPS POREUX IMBIBÉS DE DIFFÉRENTS LIQUIDES.

Le charbon était imbibé à refus par ébullition prolongée dans le liquide que l'on voulait étudier. Naturellement, il était difficile d'atteindre des états parfaitement comparables pour les différents morceaux en expérience.

Charbon imbibé d'eau. — La condensation de Az et de O a été un peu plus faible qu'avec le charbon sec; à 0° et 760^{mm}, 4^{gr} de charbon ont absorbé : O, 88^{cc} au lieu de 130^{cc}; Az, 42^{cc} au lieu de 47^{cc}; l'absorption du CO^2 n'a été que moitié, $131^{cc},60$ au lieu de 220^{cc}. La variation avec la pression des quantités absorbées à une même température est la même qu'avec les charbons secs. Comme exemple de l'absorption d'un mélange gazeux par un charbon imbibé, nous citerons l'expérience suivante, faite sur l'air atmosphérique à la température et à la pression ordinaires : volume primitif, $133^{cc},99$; volume final, $45^{cc},97$. La différence, $88^{cc},02$, représente la quantité absorbée après douze heures, composée de : O, 18^{cc}; Az, 70^{cc}.

Charbon imbibé d'alcool absolu. — 4^{gr} de charbon imbibé ont absorbé, à 0° et aux pressions 450^{mm}, 760^{mm}, 1840^{mm}, des quantités de CO^2 moitié moindres que le charbon sec : 213^{cc} à 1840^{mm}, 106^{cc} à 760^{mm}, 87^{cc} à 450^{mm}.

Charbon imbibé d'éther. — A 0° et 760^{mm}, le même morceau de charbon, d'abord sec, puis imbibé à refus, a condensé dans le second cas le cinquième seulement de la

quantité de CO^2 absorbée dans le premier : 41^{cc} au lieu de 212^{cc}.

Charbon imbibé de sulfure de carbone. — A 0° et 760^{mm}, absorption de 45^{cc} seulement de CO^2.

Ces résultats se résument ainsi : 1° pour une même température, les pressions croissant de 300^{mm} à 1800^{mm}, les variations des absorptions sont les mêmes qu'avec les charbons secs. 2° Les quantités absorbées sont un peu moindres pour les gaz difficilement liquéfiables Az et O, notablement diminuées pour le CO^2 : un peu moins de moitié avec l'eau et l'alcool, un cinquième seulement avec l'éther et le sulfure de carbone.

On a observé aussi les échanges entre des charbons imbibés d'eau et saturés d'air atmosphérique, et une atmosphère limitée, composée de parties égales d'air atmosphérique et de CO^2 : il y a eu absorption notable de CO^2, très faible de O et sortie de Az.

LIQUIDES.

La dissolution de l'acide carbonique dans l'eau a été seule étudiée jusqu'ici. Le liquide, récemment bouilli, était placé dans le ballon et épuisé par le vide pendant plusieurs heures; on ouvrait la communication avec le réservoir manométrique, et l'on attendait le moment où le niveau du mercure était stationnaire.

Influence de la pression. — 75^{cc} d'eau à $+1^o$ ont absorbé : à 348^{mm}, $60^{cc},25$; à 765^{mm}, $155^{cc},86$; à 1715^{mm}, $328^{cc},58$.

Influence de la température. — A 760^{mm}, 200^{cc} d'eau ont absorbé : à 0°, $252^{cc},94$; à 20°, $179^{cc},67$; à 50°, $66^{cc},50$. Dans ces limites, les variations des quantités absorbées sont sensiblement proportionnelles aux variations de température.

Le temps nécessaire pour la saturation a été de douze heures pour chacune des expériences citées; il est encore plus long que pour les corps poreux.

FLUIDES SÉPARÉS PAR UNE MEMBRANE.

Les membranes étaient en caoutchouc. Des gaz, des liquides tenant ou non des gaz en dissolution, sont renfermés dans des sacs de caoutchouc très mince et placés dans des atmosphères gazeuses ou liquides; on observe les absorptions et les échanges au bout de différents temps. Presque toutes les expériences ont été faites à la température et à la pression ordinaires.

A. *Atmosphère gazeuse. Corps occlus : gaz.* — 1. Un sac renfermant 105^{cc} CO^2 + 20^{cc} O + 80^{cc} Az est exposé au soleil et continuellement arrosé; après une heure, la composition de l'atmosphère intérieure s'est modifiée de la manière suivante : CO^2, — 49^{cc},55; O, + 1^{cc},38; Az, + 6^{cc},03.

2. Trois sacs remplis de la même quantité d'air ordinaire, placés pendant douze heures sous des cloches renfermant des mélanges en différentes proportions d'air et de CO^2, $\frac{5}{6}+\frac{1}{6}$, $\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}+\frac{5}{6}$, ont absorbé 9^{cc}, 44^{cc}, 56^{cc} de CO^2, quantités qui ne sont pas proportionnelles à la pression de ce gaz dans le mélange. O et Az ont participé aux échanges, mais très faiblement.

B. *Corps occlus : liquide.* — 1. 150^{cc} d'eau récemment bouillie, placés dans un sac de caoutchouc, ont absorbé les quantités suivantes de CO^2 : température 0° : pression 448^{mm},50, 134^{cc},48; pression 745^{mm},60, 242^{cc},40; pression 1497^{mm},40, 345^{cc},04. Pression 760^{mm} : température 0°, 242^{cc},30; température 27°, 116^{cc},94; température 40°, 55^{cc}, 84.

Il résulte de cette expérience que la dissolution des gaz par les liquides renfermés dans des membranes se fait,

comme quantité, de la même manière que par les liquides à surface libre; mais le temps nécessaire pour la saturation est encore plus long.

2. Avec une solution concentrée d'hydrosulfite de soude, qui se combine avec l'oxygène de l'atmosphère, l'absorption de ce gaz n'était pas encore complète au bout de douze jours.

3. A 17° et 760^{mm}, l'absorption de CO^2 par 30^{gr} de charbon imbibé à refus et recouvert d'une membrane de caoutchouc a été très ralentie : $112^{cc},05$ après seize heures, $150^{cc},96$ après soixante-quatre heures; $185^{cc},82$ après cent quatre-vingts heures.

C. *Corps occlus : liquide tenant des gaz en dissolution.* — 1. Deux sacs en caoutchouc contenant 70^{cc} d'eau de Seltz, placés pendant deux heures sous des cloches renfermant 350^{cc} d'air ordinaire, l'une au soleil, l'autre à l'obscurité, ont fait éprouver à ces atmosphères les modifications suivantes : au soleil : CO^2, $+ 66^{cc},86$; O, $- 7^{cc},58$; Az, $- 22^{cc},60$. A l'obscurité : CO^2, $+ 34^{cc},44$; O, $- 6^{cc},26$; Az, $- 6^{cc},21$. Ces chiffres montrent l'influence de la température sur les échanges.

2. Trois sacs renfermant de l'alcool carbonaté à refus ont été mis à la lumière diffuse et à l'obscurité, dans des atmosphères de O, Az, air atmosphérique, à la température et à la pression ordinaires. Les gaz de l'atmosphère extérieure sont entrés dans le sac en même temps que du CO^2 en est sorti ; ce dernier gaz s'est réabsorbé en partie sous l'influence du refroidissement nocturne.

B. *Atmosphère liquide tenant des gaz en dissolution et gaz occlus dans une membrane.* — 1. Un sac de caoutchouc renfermant 100^{cc} d'air atmosphérique est immergé dans de l'eau de Seltz; au bout de vingt-quatre heures, le volume de gaz renfermé dans le sac est de 487^{cc}, et l'analyse révèle les modifications suivantes de l'atmosphère intérieure : CO^2, $+ 364^{cc},52$; O, $- 15^{cc},02$; Az, $- 43^{cc},95$.

Avec des sacs de même capacité, inégalement remplis d'air, les échanges ont été, en quatre-vingt-seize heures : 1° Sac rempli à l'origine de 202^{cc} air ordinaire : CO^2, + 234^{cc},68 ; O, — 11^{cc},69 ; Az, 0^{cc},00. 2° Sac rempli à l'origine de 18^{cc} air ordinaire : CO^2, + 54^{cc},44 ; O, — 0^{cc},00 ; Az, — 3^{cc},12. L'expérience de Graham sur la vessie humide se trouve réalisée ici avec le caoutchouc, qui n'est pas mouillé par l'eau.

2. Dans une autre expérience, le sac renfermait à l'origine 100^{cc} CO^2 : il en contient 414^{cc} après quarante-huit heures d'immersion dans l'eau de Seltz.

3. Un sac renfermant 193^{cc}, CO^2 est placé dans une dissolution de HS : en douze heures, tout le CO^2 est parti, et il est entré quelques centimètres cubes de HS.

4. Mentionnons enfin l'accélération, sous l'influence de l'échauffement solaire, de la sortie des gaz atmosphériques condensés par du charbon que l'on immerge dans de l'eau carbonatée.

CONCLUSIONS.

En résumé, pour les gaz difficilement liquéfiables, la première loi de Dalton relative aux quantités pondérales de gaz absorbées à l'état de saturation, en fonction de la pression du gaz extérieur, s'applique aux corps poreux comme aux liquides. Pour les gaz facilement liquéfiables, les variations des quantités condensées par les corps poreux sont proportionnelles aux variations de pression à partir d'une certaine valeur de la pression ; il y aura à rechercher si les augmentations du rapport en question pour les faibles pressions ne se retrouvent pas avec les liquides et ce que devient ce rapport pour des pressions supérieures à celles qui ont été réalisées.

La relation entre les quantités absorbées à une pression donnée pour des températures successivement croissantes

est exprimée, pour les corps poreux, par une fonction hyperbolique ou logarithmique, qui peut être considérée comme linéaire sur une portion de l'échelle des températures étudiées. Sur cette portion, les quantités absorbées à une même pression sont liées aux températures par un binôme analogue à celui de la dilatation. Les expériences peu nombreuses faites sur l'eau donnent cependant à penser que la loi est applicable aux liquides.

Ainsi, les corps poreux et les liquides se trouveraient soumis aux mêmes lois pour l'absorption des gaz à saturation en fonction de la température et de la pression. Les cavités des corps poreux et les interstices des molécules liquides fonctionneraient comme des vases clos munis de soupapes s'ouvrant tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, et permettant l'entrée ou la sortie de gaz nécessaire pour que la quantité condensée ou dissoute à une pression et à une température données satisfasse aux relations trouvées. Ces relations sont intimement liées avec les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Mariotte avait déjà reconnu que le temps nécessaire pour la saturation par les liquides augmente avec la quantité pondérale de gaz condensés; nous avons trouvé la même relation pour l'absorption des gaz par les corps poreux.

Pour les gaz difficilement liquéfiables, la deuxième loi trouvée par Dalton avec les liquides s'applique aux corps poreux : *chaque gaz du mélange est absorbé comme s'il était seul.* Quant au temps nécessaire pour la saturation, il est beaucoup plus long que pour chacun des gaz constituant le mélange.

La loi trouvée pour les échanges entre des gaz condensés par des corps poreux et des atmosphères limitées est une conséquence de la précédente : *L'équilibre qui tend à s'établir répond à la condensation, par le corps épuisé de gaz, d'un mélange gazeux formé des atmosphères*

intérieure et extérieure. Les analogies déjà signalées permettent de penser que cette loi existe aussi pour les liquides. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, inégal pour les différents gaz du mélange, est encore plus long que pour l'absorption des mélanges gazeux.

Les corps poreux imbibés de liquides conservent une partie de leur pouvoir absorbant, qui varie avec la pression et la température suivant les lois indiquées plus haut. Le temps nécessaire pour la saturation et les échanges est très augmenté.

Pour les liquides renfermés dans des membranes, les absorptions sont les mêmes, mais beaucoup plus lentes que pour les liquides à surface libre; les échanges entre des atmosphères limitées et des gaz dissous semblent se faire suivant les lois trouvées pour les corps poreux et très lentement.

Tableau I. — *Absorption de gaz secs par le charbon* (4^{gr}), *en fonctio*
exprimées en volu

Gaz.	Température.	Pression du gaz.	Quantités de gaz absorbées.	Température.	Pression du gaz.	Quantités de gaz absorbées.	Température.	Pression du gaz.
	o	mm	cc	o	mm	cc	o	m
CO^2	— 11	66,20	97,14	— 12	93,40	125,09	— 13	153,[illegible]
	0	81,20	72,66	0	126,40	99,66	0	230
	+ 19	95,80	47,37	+ 18	156,20	82,23	+ 18	283,[illegible]
	+ 52,5	113,70	25,02	+ 50	206,70	46,38	+ 50	428,[illegible]
	+102	126,80	6,95	+100	245,80	21,99	+103	456,[illegible]
	+251	139,50	0	+253	266	0	+253	501
Az	— 16,5	120,50	8,80	— 17	231,30	20,48	— 17	431,[illegible]
	0	125	5,29	0	246,50	14,48	0	486,[illegible]
	+ 57	131,50	0	+ 55	260,50	12,15	+ 55	521,[illegible]
	+122	130,40	0	+124	262,50	4,19	+123	509,[illegible]
	+252	136	0	+251	278	0	+250	500,[illegible]
O	— 17	121,20	14,01	— 12	230,20	25,85	— 15	450,[illegible]
	0	123,40	7,13	0	233,50	20,35	0	477
	+ 55	121,50	13,26	+ 55	243	18,56	+ 55	497,[illegible]
$Az H^3$	0	114,70	277,77	0	238,80	285,41	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"
	"	"	"	"	"	"	"	"
H	"	"	"	"	"	"	0	420,6[illegible]

la température et de la pression. (Les quantités de gaz absorbées sont à 0° et 760^{mm}.)

QUANTITÉS DE GAZ absorbées.	TEMPÉRATURE.	PRESSION DU GAZ.	QUANTITÉS DE GAZ absorbées.	TEMPÉRATURE.	PRESSION DU GAZ.	QUANTITÉS DE GAZ absorbées.	TEMPÉRATURE.	PRESSION DU GAZ.	QUANTITÉS DE GAZ absorbées.
cc	o	mm	cc	o	mm	cc	o	mm	cc
59,81	— 15,50	748,97	273,98	— 12	1603,72	332,26	"	"	"
42,40	0	749,10	216,70	0	1417,70	276,93	0	2240,80	332,42
20,61	+ 18,40	753,20	185,15	+ 18	1589,90	245,62	+ 18,20	2261,80	294,10
80,99	+ 54	750,40	112,56	+ 54	1623,90	183,70	"	"	"
36,33	+100	746,40	51,71	+100	1593,70	100,80	"	"	"
9,78	+254	758,50	15,40	+255	1338,50	39,82	+253	2193,80	64,37
37,94	— 17	745,10	60,31	— 15	1774,20	146,02	"	"	"
28,36	0	750	46,98	0	1785	103,24	"	"	"
8,50	+ 55	746,70	31,21	+ 55	1804	73,21	"	"	"
0,29	+126,5	741,50	26,34	+124	1812,50	59,19	"	"	"
3,67	+248	744,40	18,49	+250	1800,70	44,37	"	"	"
43,84	— 16	753,40	129,98	"	"	"	— 16	2284,40	224,63
37,38	0	752,60	129,07	"	"	"	0	2266,10	197,55
29,47	+ 54	751,60	105,38	"	"	"	+ 54	2272,20	173,39
"	0	760,40	548,09	0	1521,50	798,94	0	2226,80	1230,68
"	+ 54	757,60	323,24	"	"	"	"	"	"
"	+100	759,10	157,76	"	"	"	"	"	"
"	+152,50	749,70	84,80	"	"	"	"	"	"
"	+206	749,70	59,22	"	"	"	"	"	"
6,89	0	761,30	15,70	0	1766,30	46,94	"	"	"

TABLEAU II. — *Absorption d'un mélange de gaz secs par le charbo*

MÉLANGES GAZEUX.	POIDS DU CHARBON.	TEMPÉRATURE.	PRESSION de l'atmosphère extérieure.	TEMPS depuis le commencement de l'expérience.
O + Az (air ordinaire)..	12gr,42	o 0 0 0 0	mm 760 748,4 744,3 743,2	h m 0 6.10 19.50 54.10
O + CO^2...............	12gr,78	0 0 0	760 760 760	0 14 38
O + Az + CO^2	12gr,78	17 17 17	760 753,3 755,1	0 9.30 23.30
Az + CO^2........... ..	12gr	0 0 0 0 0 0	760 748,4 752,6 748,2 757,4 754,9	0 8.30 46.30 71.30 130.45 142.45
CO^2 + H...............	12gr,42	0 0 0 0 0	760 749,4 751,3 751,2 750,1	0 2 34.40 81.30 129.30
	12gr,78	0 0 0	760 400,4 1654	0 23 160

Les quantités de gaz sont exprimées en volumes à 0° et 760mm.)

ATMOSPHÈRE EXTÉRIEURE.					ATMOSPHÈRE INTÉRIEURE.				
olume.	Composition pour 100.				Volume.	Composition.			
	CO^2.	O.	H.	Az.		CO^2	O.	H.	Az.
cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
00,59	〃	20,93	〃	79,07	〃	〃	〃	〃	〃
〃	〃	19,82	〃	80,18	99,63	〃	35,24	〃	64,39
〃	〃	19,30	〃	80,70	107,04	〃	42,37	〃	64,67
〃	〃	18,31	〃	81,69	120,84	〃	53,14	〃	67,70
6,82	10,11	89,89	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	8,63	91,37	〃	〃	166,58	31,54	135,04	〃	〃
〃	8,25	91,75	〃	〃	197,72	37,79	159,93	〃	〃
8,92	9,50	19	〃	71,50	〃	〃	〃	〃	〃
〃	7,33	17,09	〃	75,58	128,33	34,73	45,14	〃	48,05
〃	7,24	16,18	〃	76,58	148,87	38,68	50,59	〃	51,66
0,65	10,41	〃	〃	89,59	〃	〃	〃	〃	〃
〃	8,57	〃	〃	91,43	106,12	31,74	〃	〃	74,38
〃	7,76	〃	〃	92,24	125,37	42,11	〃	〃	83,26
〃	6,68	〃	〃	93,32	135,28	54,08	〃	〃	81,20
〃	5,53	〃	〃	94,47	145,79	65,97	〃	〃	79,82
〃	5,51	〃	〃	94,49	147,95	66,26	〃	〃	81,67
1,27	55,81	〃	44,16	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	44,45	〃	55,40	〃	205,20	200,64	〃	5,77	〃
〃	36,37	〃	63,63	〃	302,02	294,58	〃	7,75	〃
〃	38,36	〃	61,44	〃	306,20	284,36	〃	23,56	〃
〃	38,85	〃	61,15	〃	305,41	281,71	〃	25,19	〃
6,92	40,50	〃	59,50	〃	291,51	257,65	〃	33,21	〃
〃	44,72	〃	55,28	〃	216,43	201,19	〃	14,15	〃
1,81	46,95	〃	53,05	〃	414,83	369,67	〃	62,59	〃

Tableau III. — ***Échanges gazeux entre des gaz condensés dan***
exprimées en vol

MÉLANGES GAZEUX.	CHARBON ET GAZ condensés.	TEMPÉRATURE.	PRESSION de l'atmosphère extérieure.	TE de com cer l'e rie
$CO^2 + H$	$12^{gr},78$ charbon ayant condensé H.	0°	760mm	(
		0	745,2	2'
		0	743,1	4(
	$12^{gr},78$ charbon ayant condensé CO^2.	0	760	0
		0	748,5	48
		0	746	0
		0	743,3	58
$Az + CO^2$	$12^{gr},78$ charbon ayant condensé $Az + CO^2$.	0	760	0
		0	750,3	24
		0	755,7	84
Az + O (air ordinaire)	$12^{gr},78$ charbon ayant condensé $O + Az + CO^2$.	0	760	0
		0	757,5	21
		0	757	57

charbon et des atmosphères limitées. (Les quantités de gaz sont à 0° et 760mm.)

ATMOSPHÈRE EXTÉRIEURE.					ATMOSPHÈRE INTÉRIEURE.				
Volume.	Composition pour 100.				Volume.	Composition.			
	CO^2.	O.	H.	Az.		CO^2.	O.	H.	Az.
cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
850,61	60,14	″	39,86	″	64,35	″	″	64,35	″
″	43,50	″	56,27	″	256,48	224,49	″	31,99	″
″	40,43	″	59,46	″	287,66	256,43	″	30,26	″
516,55	56	″	44	″	332,42	332,42	″	″	″
″	41,52	″	58,16	″	304,24	259,75	″	45,92	″
411,06	11,96	″	87,90	″	304,24	259,75	″	45,92	″
″	19	″	81	″	252,28	177,09	″	82,80	″
298,11	″	″	″	100	147,95	66,28	″	″	81,67
″	0,95	″	″	99,05	140,22	61,25	″	″	78,47
″	0,90	″	″	99,10	134,48	61,83	″	″	72,65
224,28	0,72	20,30	″	78,97	148,87	38,68	50,59	″	51,66
″	0,97	18,26	″	80,77	157,18	35,79	78,89	″	34,25
″	1,58	16,38	″	91,94	165,27	28,80	102,36	″	26,91

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DES OXYDES DU SOUFRE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Les données numériques de la Thermochimie offrent, dans leur détermination précise, des difficultés qui ne peuvent être tranchées que par le concours des travaux d'un grand nombre d'expérimentateurs. M. de Marignac faisait observer avec juste raison, il y a quelque temps, que ces données sont sujettes à éprouver des changements successifs et des perfectionnements, ainsi qu'il est arrivé pour les équivalents ou poids atomiques, matériaux fondamentaux de toutes nos analyses et théories. Aussi doit-on savoir quelque gré au dévouement des savants qui consacrent leur temps à une tâche si pénible et en apparence si ingrate, quoique d'une si haute importance.

Parmi ces données, certaines, telles que la chaleur de formation de l'eau et celle de l'acide chlorhydrique, ont été obtenues dès l'origine avec une approximation que les recherches ultérieures ont accrue sans doute, mais sans apporter de changement radical aux nombres eux-mêmes. Il en a été autrement pour la plupart des composés formés par deux éléments qui s'unissent en proportions multiples, tels que les oxydes du carbone, objets de controverses anciennes et prolongées, mais aujourd'hui vidées. Tels sont aussi les oxydes de l'azote, dont la chaleur de formation a été fort discutée depuis dix ans et dont j'ai repris récemment l'étude (ce Recueil, 5e série, t. XX, p. 255) par des méthodes toutes nouvelles : les résultats fournis par ces méthodes semblent définitifs, car ils concordent avec les données publiées à quelques jours d'intervalle par M. Thomsen. Les oxydes du soufre que je vais examiner aujourd'hui sont également controversés.

2. En effet, la chaleur de formation des oxydes du soufre

n'est pas encore fixée avec une certitude absolue. Elle est subordonnée à celle de l'acide sulfureux. Or voici les nombres obtenus à cet égard par les divers expérimentateurs : $S + O^2 = SO^2$ (32^{gr}) dégage, d'après Dulong, $+ 41^{Cal},6$; d'après Hess, $+ 41^{Cal},1$; d'après Favre et Silbermann, $+ 35^{Cal},6$; d'après Andrews, $+ 36^{Cal},9$. J'ai obtenu moi-même, en 1877 [1] : $+ 34^{Cal},55$; M. Thomsen, qui a repris tout récemment la même mesure : $+ 35^{Cal},54$; il a cherché à tenir compte de la production simultanée de l'acide sulfurique dans la combustion du soufre, mais par un procédé insuffisant, comme je l'établirai plus loin.

Ces écarts sont d'autant plus remarquables, qu'ils portent sur la combustion du soufre, expérience d'une exécution facile. Ils surpassent notablement les erreurs d'expérience, erreurs dont l'étendue peut être assignée jusqu'à un certain point, même en l'absence des détails spéciaux, d'après une autre série de mesures de M. Thomsen, celles-ci faites non plus sur le soufre octaédrique (rhombique) comme les précédentes, mais sur le soufre prismatique (monoclinique). En effet, ce savant assigne pour la chaleur de combustion du dernier corps le chiffre $+ 35^{Cal},86$. Si ces nombres étaient absolument exacts, il serait permis d'en conclure que la métamorphose de la seconde variété de soufre dans la première dégage $+ 0^{Cal},32$. Or la chaleur ainsi développée a été mesurée directement par Mitscherlich [2], qui a trouvé seulement $+ 0,04$. L'erreur commise par M. Thomsen sur ses mesures calorimétriques relatives à la combustion du soufre est donc voisine de $+ 0^{Cal},3$, soit un centième environ de la quantité totale [3]. On voit

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 6.

(2) *Ibid.*, 3e série, t. XLVI, p. 124; 1856.

(3) C'est en raison d'une erreur analogue que la chaleur de transformation du soufre insoluble en soufre octaédrique est donnée par quelques auteurs comme négative et égale à $- 3,1$, d'après Favre. Mais ce chiffre n'exprime autre chose que les erreurs commises en oxydant complètement le soufre par l'acide hypochloreux, procédé employé par cet auteur. En

qu'il n'est permis de tirer aucune conclusion d'une différence de cet ordre pour les isoméries du soufre.

3. Les écarts signalés ci-dessus étant beaucoup plus grands que la limite des erreurs probables dues aux mesures elles-mêmes, il convient d'en chercher une autre interprétation. Ces écarts me paraissent dus principalement à la formation simultanée de plusieurs degrés d'oxydation du soufre, et parfois même à la présence de la vapeur d'eau dans les gaz.

En effet, la transformation du gaz sulfureux en acide sulfurique dégage en surplus :

	Cal
$SO^2 + O = SO^3$ gaz (voir plus loin)	+ 11,3
$SO^2 + O = SO^3$ solide	+ 17,2
$SO^2 + O + HO$ gaz $= SO^4H$ liquide, pur...	+ 37,2
$SO^2 + O + HO$ gaz + eau $= SO^4H$ étendu..	+ 46,0

Elle accroît donc la chaleur de combustion du soufre, ce corps étant changé simplement en acide sulfureux, d'une quantité égale au tiers, à la moitié, et même elle la porte au double et au delà, suivant la nature des produits.

De là résulte dans les mesures de chaleur de combustion un certain excès, qui dépend du poids de l'acide sulfureux suroxydé.

4. Cette formation simultanée de l'acide sulfurique dans la combustion du soufre est bien connue. On peut la démontrer dans un Cours public, en suspendant un petit creuset contenant du soufre enflammé, au sein d'un flacon rempli d'oxygène sec, ou même d'air ordinaire : tout autour du creuset, et surtout dès que la combustion devient moins vive, on voit se développer en longues stries des fumées blanches d'acide sulfurique anhydre, qui finissent par

réalité, la transformation même du soufre insoluble en soufre octaédrique dégage, d'après les expériences directes que j'ai faites (ce Recueil, 4e série, t. XXVI, p. 462 ; 1872) une quantité de chaleur positive, quoique fort petite, vers 110°, et sensiblement nulle à 18°.

rendre opaque l'atmosphère du flacon. Lorsque tout le soufre est brûlé, l'acide sulfurique se dépose peu à peu sur les parois. A ce moment, le gaz sulfureux étant rapidement expulsé à l'aide d'un soufflet, on observe même quelquefois que des gouttelettes d'iodure de potassium projetées dans le flacon jaunissent par places : indice probable de la production de quelque trace d'acide persulfurique, comme M. Schützenberger l'a déjà signalé.

Si, au contraire, le soufre a été fortement échauffé par la combustion initiale, on voit parfois, vers la fin de l'opération, se sublimer aux parois une substance brune et huileuse : c'est un composé de soufre et d'acide sulfurique anhydre, découvert autrefois par Vogel. Mais ce composé n'apparaît que par exception.

Au contraire, la condensation de quelque dose d'acide sulfurique anhydre sur les parois de la chambre à combustion a toujours lieu, sous forme solide ou liquide. *Cette dose condensée ne représente* — j'insiste sur ce point — *qu'une fraction de la dose réellement produite.* En effet, la tension du gaz sulfurique anhydre est fort considérable [1]. Je l'ai trouvée égale à $0^m,177$ vers $18°$: c'est près d'un quart d'atmosphère. M. Schultz-Sellack avait indiqué $0^m,200$ vers $20°$; ce qui concorde.

5. Il est donc nécessaire de peser l'acide sulfurique formé pendant la combustion du soufre, non seulement en dosant l'acide condensé dans la chambre à combustion, comme M. Thomsen l'a essayé, mais aussi *l'acide sulfurique anhydre gazeux*, que ce savant ne semble pas avoir soupçonné, pas plus d'ailleurs que ses prédécesseurs. Or, dans quelques-unes de mes mesures, le poids de *l'acide gazeux* était *six fois aussi grand que celui de l'acide solide*. Ces

---

[1] Rappelons encore que l'acide sulfurique anhydre est un mélange de deux corps distincts, l'un très fusible et qui bout à $46°$; l'autre, probablement polymérique, qui peut être porté jusqu'à $100°$, sans fondre.

proportions relatives varient d'ailleurs d'une expérience à l'autre.

6. Le dosage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique a été exécuté par deux artifices que je vais développer.

1° *Premier procédé.* — On absorbe l'acide sulfureux (et une portion de l'acide sulfurique) par la potasse; on condense les fumées d'acide sulfurique, qui ont traversé la potasse, dans un grand flacon, et on dose, en outre, l'acide sulfurique condensé dans la chambre à combustion.

Ces dosages ne sont pas sans difficulté. L'acide anhydre gazeux forme, en traversant les absorbants aqueux, d'épaisses fumées, constituées par l'acide uni à l'eau, et que rien ne condense immédiatement : ni le passage à travers une couche d'eau, même alcaline, et répartie sur de la pierre ponce, ni l'emploi d'un mélange réfrigérant. La perte de poids résultant de ces fumées peut compenser et au delà le gain dû à la fixation de l'oxygène sur l'acide sulfureux. Cependant, après divers essais que je ne rapporterai pas autrement, je suis parvenu à recueillir ces fumées en les réunissant simplement, par déplacement, dans un grand flacon renfermant une petite couche d'eau : elles s'y déposent peu à peu, dans l'espace d'une demi-heure à une heure. On y dose alors l'acide.

Observons encore que l'absorption de l'acide sulfureux, mêlé d'oxygène, par des liqueurs aqueuses ne donne lieu à une séparation exacte de ces deux gaz, que si elle est instantanée et opérée en présence d'une liqueur qui demeure constamment alcaline. Si la liqueur devient acide, et surtout si elle contient du bisulfite, elle absorbe l'oxygène d'une façon très notable et continue. L'emploi de la potasse concentrée et certaines dispositions convenables des vases collecteurs permettent d'éviter cet accident, comme je l'ai reconnu par des vérifications convenables faites sur le gaz sulfureux pur.

J'ai exécuté ainsi une série de mesures relatives à la

chaleur de combustion du soufre : les poids réunis des acides absorbés dans la potasse, de l'acide sulfurique contenu dans les fumées, et du même acide condensé dans la chambre, comparés au poids du soufre brûlé, fournissent la dose totale d'oxygène fixé sur le soufre ; ce qui permet d'évaluer la proportion relative des deux degrés d'oxydation.

J'ai obtenu, par exemple, dans un essai, en brûlant $0^{gr},800$ de soufre :

Soufre total changé en acide sulfurique........ $0^{gr},019$

réparti de la façon suivante :

Acide gazeux condensé dans la première liqueur absorbante....................	0,0153	$0^{gr},019$
Acide gazeux entraîné dans les fumées....	0,0010	
Acide condensé dans la chambre à combustion...........................	0,0027	

Cette marche est directe, mais pénible et compliquée. En outre, la différence de poids entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique est seulement le cinquième du poids absolu de ce dernier : ce qui multiplie les erreurs par 5.

2° *Second procédé.* — Dans une autre série de mesures, qui me paraissent meilleures, j'ai préféré doser l'acide sulfurique formé, ou, plus exactement, une quantité qui lui est proportionnelle, à l'aide de l'artifice suivant. Je prépare une liqueur normale, contenant un poids rigoureusement connu d'iode absolument pur et sec, dissous dans l'iodure de potassium sous un volume déterminé, soit $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre. Je prends 500^{cc} de cette liqueur, distribués dans une série de vases laveurs, et j'y fais passer les produits de la combustion d'un poids strictement équivalent de soufre pur, brûlé dans le calorimètre par l'oxygène sec, soit $0^{gr},800$. Cela posé, si tout le soufre se changeait en acide sulfureux, tout l'iode disparaîtrait. La

dose d'iode qui subsiste est strictement proportionnelle au poids de l'acide sulfurique formé : celui-ci est donc mesuré directement par le poids de l'iode demeuré libre.

Les causes d'erreur dues à l'acide persulfurique (traces négligeables), ou à l'entraînement de l'iode par les gaz (entraînement nul, c'est-à-dire inférieur à une goutte de la liqueur normale, d'après des mesures directes et comparatives) ne pourraient que diminuer la dose calculée de l'acide sulfurique, au lieu de l'accroître.

La dose d'acide sulfurique formé varie beaucoup avec la vitesse de l'oxygène. Elle serait notablement accrue, si l'on brûlait le soufre sur une lame de platine, comme on l'a fait quelquefois : ce métal déterminant l'oxydation de l'acide sulfureux. C'est sans doute en raison de cette circonstance que M. Thomsen a trouvé jusqu'à 2 centièmes d'acide sulfurique condensés dans la chambre à combustion, sans préjudice de l'acide gazeux ; au lieu des 3 à 4 millièmes récoltés dans la chambre, lors de mes propres essais.

J'ajoute que le soufre employé dans ce genre de mesures ne doit pas être purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone, dissolvant dont il retient toujours quelque trace, et qui surélève la chaleur de combustion.

7. Voici mes résultats définitifs, toute correction faite.

$S + O^2 = SO^2$ gaz dégage :

1re série (SO^3 dosé d'après le titre restant de l'iode), en moyenne...........	+34,70	
2e série (gaz recueillis dans la potasse, etc.).....................	+34,69	$+34^{Cal},63$
3e série (gaz recueillis dans la potasse, etc.).....................	+34,50	

La moyenne totale, + 34,63, me paraît plus rapprochée de la vérité qu'aucun des chiffres antérieurs, dans lesquels la détermination des deux degrés d'oxydation du soufre n'avait pas été faite exactement. Elle ne change

rien d'ailleurs aux nombres que j'ai donnés ailleurs pour les oxydes du soufre, les sulfates, etc. Enfin elle s'applique également au soufre octaédrique, au soufre prismatique (sauf un excès de $+ 0^{Cal},04$) et au soufre insoluble ([1]).

SUR LA CHALEUR DE VAPORISATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant eu besoin de connaître cette quantité, dans le cours de mes recherches sur la combustion du soufre, je l'ai déterminée par l'artifice suivant, que j'avais déjà mis en œuvre pour l'étude de l'acide azotique anhydre, mais qui m'a présenté cette fois des difficultés spéciales.

J'ai condensé dans un flacon de 4^{lit} quelques centaines de grammes d'acide sulfurique anhydre, très beau et très pur; j'ai fermé le flacon avec un bouchon à l'émeri, muni de tubulures, closes aussi à l'émeri. Au bout d'un certain nombre d'heures, l'atmosphère du flacon étant saturée par la vapeur de l'acide anhydre (il peut en renfermer un quart de son volume environ vers 18°), j'ai déplacé cette atmosphère à l'aide d'un courant lent d'air absolument sec, en dirigeant les gaz à travers un calorimètre clos, renfermant 600^{gr} d'eau distillée (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 221). J'ai évité tout emploi de joints en caoutchouc, par un tour de main déjà employé pour l'ozone (*idem*, p. 223).

Chaque litre de gaz ainsi entraîné peut renfermer jusqu'à $0^{gr},5$ d'acide sulfurique.

Si l'on connaît la chaleur dégagée qui résulte de la me-

(1) Voir ce *Recueil*, 4e série, t. XXVI, p. 462.

sure calorimétrique, si l'on connaît, en outre, le poids de l'acide sulfurique condensé par l'eau, il est facile de calculer la chaleur dégagée par la dissolution d'un équivalent de gaz sulfurique, $SO^3 = 40^{gr}$.

Mais, si la chaleur dégagée est facile à mesurer, il n'en est pas de même du poids de l'acide : en effet, une portion considérable de ce dernier, un cinquième par exemple, est entraînée hors du calorimètre sous forme de fumées épaisses, et il devient nécessaire de déterminer les poids d'acide et d'eau contenus dans ces fumées. La chose n'est pas aisée; car ni l'eau ni les alcalis, même concentrés ou divisés sur du verre pilé, n'arrêtent immédiatement ces fumées. Après bien des essais infructueux, j'ai pris le parti de les recueillir, par déplacement, en faisant arriver les gaz dans un grand flacon contenant de l'air et une petite couche d'eau : elles s'y rassemblent en nuées épaisses, sans qu'aucune fraction appréciable sorte du flacon pendant l'expérience. Il suffit ensuite d'abandonner le flacon à lui-même pendant une heure, pour que la fumée se condense tout à fait et que l'acide entraîné par elle puisse être dosé.

Cependant cela ne suffit pas pour le calcul calorimétrique, parce que les fumées renferment une proportion d'eau inconnue. Cette eau est peu importante à la vérité par le poids même enlevé au calorimètre; mais elle l'est au contraire beaucoup, comme définissant le véritable état d'hydratation de l'acide entraîné.

J'ai déterminé cette quantité en remplissant avec la fumée, par déplacement, un léger ballon de 400^{cc} environ et pesé à l'avance plein d'air, en le pesant de nouveau (ce qui a fourni des excès de poids supérieurs à $0^{gr},110$); puis en y déterminant par l'analyse le poids de l'acide sulfurique qu'il renfermait. L'excès du poids du ballon plein d'air et de fumée, sur les poids réunis du ballon, plein d'air, et de l'acide anhydre, donne le poids de l'eau combinée avec cet acide. Ce dernier poids varie d'ailleurs un peu; mais

il a été trouvé, dans les divers essais, compris entre $18^{éq}$ et $25^{éq}$ d'eau pour chaque équivalent d'acide ($SO^3 = 40$). Une telle proportion montre que la fumée ne renferme plus d'acide anhydre, mais seulement un hydrate liquide, et elle prouve, en outre, que l'acide des fumées a abandonné dans le calorimètre presque toute son énergie d'hydratation.

La dose d'eau liquide ainsi entraînée dans les fumées est vingt fois aussi grande que celle qui aurait pu demeurer sous forme de vapeur invisible dans le volume d'air employé: ce qui prouve que la vapeur d'acide anhydre, en arrivant dans l'eau du calorimètre, a vaporisé subitement et pulvérisé une portion de celle-ci, de façon à la transformer en un brouillard incoercible. Ces circonstances méritent, je crois, d'attirer l'attention des météorologistes qui étudient la formation des brouillards.

Quoi qu'il en soit de ce point spécial, le calcul de la chaleur dégagée par la dissolution du gaz sulfurique dans une grande quantité d'eau est devenu praticable.

J'ai obtenu dans trois essais

SO^3 gaz + HO + eau = SO^3, HO étendu .... +24,4, +24,5, +24,9.

Moyenne : + 24^{Cal},6.

La chaleur dégagée par la dissolution de l'acide sulfurique anhydre solide $SO^3 = 40^{gr}$ étant, d'après mes mesures antérieures (ce Recueil, 4e série, t. XXX, p. 442; 1873) : + 18, 7, j'en conclus que la vaporisation de l'acide sulfurique anhydre cristallisé ($SO^3 = 40^{gr}$), vers 18°, absorbe — 5,9, soit pour $S^2O^6 = 80^{gr}$: — 11^{Cal}, 8.

Ce chiffre est fort voisin de la chaleur absorbée par la vaporisation du même volume d'eau, H^2O^2, envisagée à partir de l'état solide à 0° (— 12^{Cal}, 3).

OBSERVATIONS SUR L'ACIDE PERAZOTIQUE;

Par M. BERTHELOT.

Dans le cours de mes recherches sur les effets chimiques de l'effluve et sur l'acide persulfurique, j'avais cherché à obtenir également l'acide perazotique, et j'avais observé qu'un mélange d'oxygène et de gaz hypoazotique se décolore sous l'influence de l'effluve; mais le mélange, après un certain nombre d'heures de conservation, reprend peu à peu la teinte orangée de l'acide hypoazotique. Ces signes indiquaient l'existence d'un composé nouveau, formé d'azote et d'oxygène, plus oxygéné que l'acide hypoazotique, distinct d'ailleurs de l'acide azotique anhydre, par ce que ce dernier se conserve bien plus longtemps sans altération, et surtout par ce que l'acide azotique anhydre, volatil vers 45° seulement, se condense aisément en cristaux dans un mélange réfrigérant : propriété que je n'ai pas retrouvée, dans les mêmes conditions, en opérant sur le nouveau composé. Désirant rechercher quelque caractère plus précis, je n'ai pas publié mes observations. Or, c'est un caractère de cet ordre qui résulte des études spectroscopiques de MM. Hautefeuille et Chappuis.

En effet, mon savant confrère et ami, M. H. Sainte-Claire Deville, à qui j'avais communiqué mes observations, il y a quelque temps, ainsi qu'il a bien voulu le rappeler devant l'Académie, nous a appris qu'il avait prié ces jeunes et habiles savants de répéter mon expérience, ce qu'ils ont fait avec succès; ils ont vérifié en outre dans le mélange décoloré l'existence de certaines raies, découvertes par eux, et qui constituent un caractère spécifique du nouvel acide. Je ne puis que témoigner ici combien je serai heureux de leur voir poursuivre cette étude, dans laquelle ils obtiennent des résultats si remarquables.

SUR LA DISSOCIATION DE L'ACIDE DES NITRATES PENDANT LA VÉGÉTATION ACCOMPLIE A L'OBSCURITÉ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans la végétation à l'obscurité, on a reconnu que la plante étiolée pèse moins que la graine dont elle est issue; la balance accuse, en effet, une élimination persistante de matière, bien qu'il y ait organisation, développement de tiges, de racines, d'appendices de feuilles et aussi modification, transformation dans la nature des principes immédiats, entrant dans la constitution de la semence. Le tissu des organes développés à l'abri de la lumière est ferme et fortement imprégné d'un liquide à réaction sensiblement acide. Les cotylédons sont donc pourvus des principes nécessaires à la vie de l'embryon; toutefois, la végétation nocturne a ce caractère d'être impuissante à fixer le carbone de l'acide carbonique de l'atmosphère. Il restait à rechercher si cette impuissance s'étendait aux substances fertilisantes que, dans les conditions ordinaires, les racines puisent dans le sol, si, par exemple, il y a pénétration dans la plante des composés azotés, tels que les nitrates, les sels à base d'ammoniaque. Cette question n'ayant pas été abordée dans mes précédentes études, j'ai cru devoir entreprendre quelques recherches, consistant à introduire du salpêtre dans le sol stérile où l'on déposait la semence, pour voir si, comme dans la végétation normale, c'est-à-dire à la lumière, ces sels disparaissent. On a d'abord constaté ce fait assez inattendu que le nitrate disparaît en partie, c'est-à-dire qu'en ajoutant à un sol stérile une quantité déterminée de ces sels on ne la retrouve plus en totalité dans la récolte. J'ai exécuté ces recherches à deux époques. Les résultats aux-

quels j'étais arrivé d'abord ne me satisfaisant pas, j'ai cru devoir les vérifier et les compléter.

Je me bornerai, dans ce qui va suivre, à présenter les observations sans entrer dans les détails minutieux des procédés de dosage, déjà décrits dans d'autres Mémoires.

I. *Végétation des haricots à l'obscurité sous l'influence du nitrate de potasse.* — Dix haricots, pesant $10^{gr},553$, ont été plantés le 2 juin dans des fragments de pierre ponce préalablement lavés et calcinés. La ponce fut humectée avec 100^{cc} d'eau distillée exempte d'ammoniaque, tenant en dissolution $0^{gr},200$ de nitrate de potasse.

Le 5 juin, toutes les graines avaient germé dans la chambre noire.

Le 11 juin, on versa sur la ponce 50^{cc} d'eau tenant $0^{gr},100$ de nitrate.

Le 26 juin, on enleva la récolte.

A partir du collet des racines, les tiges avaient $0^{m},75$ de hauteur, et en diamètre $0^{m},006$; elles étaient blanches, tubulaires, gorgées d'un liquide à réaction acide. Les folioles, d'un jaune pâle, étaient fixées à des pétioles de $0^{m},1$ de longueur.

Les racines mesuraient $0^{m},30$ à $0^{m},40$; on n'y apercevait pas de moisissures.

	gr
Les tiges, les folioles, les cotylédons, encore adhérents, pesaient	67,50
Les racines	26,00
Poids des plants sortant de la chambre noire.	93,50

Dosage de l'ammoniaque dans les plants. — On fit deux opérations successives, en opérant chaque fois sur la moitié de la récolte, que l'on traitait par la magnésie pure au bain-marie, à une température ne dépassant pas 100°.

	Ammoniaque. gr
La première moitié a donné	0,0051
La seconde moitié »	0,0047
	0,0098

Les graines renferment généralement de faibles quantités d'ammoniaque. Un dosage fait sur des semences de même origine indiqua que dans les 10gr,553 de haricots il entrait :

	gr
Ammoniaque	0,0034
» trouvée dans la récolte	0,0098
Ammoniaque apparue pendant la végétation à l'obscurité	0,0064

Dosage du nitrate de potasse dans le sol et dans la récolte. — Après le traitement par la magnésie pour retirer l'ammoniaque, on détermina les quantités d'acide nitrique restées dans le sol ou absorbées par les plantes :

	gr
Trouvé dans la récolte, en acide nitrique, l'équivalent de nitrate de potasse	0,1388
Dans le sol	0,0248
Nitrate retrouvé	0,1636
Nitrate introduit	0,3000
Nitrate disparu	0,1364

Cette disparition de 0gr,1364 de nitrate, dans lesquels il entrait 0gr,019 d'azote, eut lieu en vingt et un jours.

II. *Végétation à l'obscurité sans le concours du nitrate de potasse.* — Le 2 juin, dix graines de haricot de même provenance que celles employées dans l'expérience I, pesant 10gr,323, ont été déposées dans de la pierre ponce purifiée, humectée et arrosée avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque.

Le 24 juin, la récolte présentait l'aspect de celle obtenue avec le concours du salpêtre :

Hauteur des plants	0m,78 à 0m,79
Diamètre des tiges	0m,004
Poids des plants sortant de la chambre noire	76gr,8

Tiges remplies d'un liquide acide; racines très développées, ne portant pas d'indices de moisissures.

Dans la totalité des plants, on a dosé $0^{gr},019$ d'ammoniaque, un peu plus que dans l'expérience I.

III. *Végétation du maïs à l'obscurité avec le concours du nitrate de potasse.* — Le 2 juin, planté dans un sol de pierre ponce vingt graines de maïs pesant $11^{gr},197$, après qu'on eut humecté le sol avec 100^{cc} d'eau renfermant $0^{gr},200$ de nitrate.

Le 11 juin, ajouté au sol 50^{cc} d'eau tenant $0^{gr},100$ de nitrate.

Le 28 juin, on enleva les plants; sur quelques fragments d'épispermes, on aperçut une trace de moisissure verte; les plants étaient d'ailleurs en excellent état; le plus grand avait une hauteur de $0^{m},50$. Les feuilles, d'une teinte jaune paille, atteignaient une longueur de $0^{m},30$ sur une largeur de $0^{m},01$.

	gr
Les tiges garnies de feuilles ont pesé.. ...	45,00
Les racines........................	12,30
Les épispermes........................	14,95
Poids de la récolte en sortant de la chambre noire........................	72,25

Dosage de l'ammoniaque. — Deux opérations, exécutées chacune sur la moitié des plants, ont donné :

	Ammoniaque. gr
Première moitié........................	0,0024
Seconde moitié........................	0,0034
	0,0058

Dosage de l'acide nitrique :

	gr
Dans la totalité de la récolte trouvé acide équivalent à nitrate de potasse.........	0,1025
Dans le sol (pierre ponce)..............	0,0020
Nitrate retrouvé....................	0,1045
Nitrate introduit.....................	0,3000
Nitrate détruit en vingt-cinq jours...	0,1955

IV. *Végétation du maïs à l'obscurité sans le concours du nitrate de potasse.* — Le 3 juin, mis dans la pierre ponce purifiée et humectée avec de l'eau exempte d'ammoniaque vingt graines de maïs pesant $11^{gr},282$. Le 6, la germination se manifesta.

Le 28 juin, les plants, en bonne condition, atteignaient la hauteur de $0^m,40$ à $0^m,50$. Diamètre des tiges, $0^m,004$. Feuilles jaune paille de $0^m,28$ de long sur $0^m,01$ de large.

Poids des tiges et feuilles................	gr 25,45
Racines, épispermes....................	29,70
	55,15

Cette récolte, non desséchée, pesait notablement moins que celle venue sous l'influence du salpêtre.

	Ammoniaque.
	gr
Dans la première moitié des plants, on a dosé.	0,0034
Dans l'autre moitié....................	0,0028
Total.............	0,0062

On constata l'absence de l'acide nitrique.

V. *Végétation des haricots à l'obscurité avec le concours du nitrate de potasse.* — Le 8 août, planté dans du sable quartzeux purifié deux haricots pesant ensemble $1^{gr},825$. Le sol fut humecté avec de l'eau renfermant $0^{gr},100$ de nitrate de potasse.

Le 28, on pesa les plants, qui avaient $0^m,40$ de hauteur.

	Humides.	Sèches.
	gr	gr
Tiges et feuilles............	12,17	0,913
Racines, épispermes.........	3,93	0,335
	16,10	1,244

La perte de matière contenue dans les graines a été de 31,4 pour 100.

	Nitrate de potasse.
	gr
Dans la récolte, on a dosé	0,059
Dans le sable »	0,004
Nitrate retrouvé	0,063
Nitrate introduit	0,100
Nitrate disparu	0,046

VI. *Végétation du maïs à l'obscurité avec le concours du nitrate de potasse.* — Le 8 août, trois graines, pesant ensemble 1gr,314, ont été placées dans du sable quartzeux, humecté avec de l'eau tenant en dissolution 0gr,100 de nitrate.

Le 30, les plants retirés de la chambre noire pesaient :

	Humides.	Sèches.
	gr	gr
Tiges et feuilles	3,86	0,255
Racines, épispermes	5,42	0,698
Total		0,953
Les grains pesaient		1,314
Différence		0,361

Le poids de la matière éliminée a été de 27,5 pour 100.

	Nitrate de potasse.
	gr
Dans la récolte on a dosé	0,0338
Dans le sable, »	0,0160
Nitrate retrouvé	0,0498
Nitrate introduit	0,1000
Nitrate disparu	0,0502

VII. *Végétation des haricots à l'obscurité avec le concours du nitrate de potasse.* — Le 8 août, huit graines pesant 9gr,11 furent plantées dans un sol de pierre ponce qu'on arrosa avec de l'eau renfermant 0gr,400 de nitrate.

Le 1er septembre, les plants étaient dans de bonnes con-

ditions; sur les racines on ne voyait aucun indice de moisissures.

	gr
Tiges et feuilles ont pesé................	50,20
Racines, épispermes..................	13,50
Total.........	63,70

	Nitrate de potasse.
	gr
Dans la récolte on a dosé............	0,064
Dans le sol »	0,018
Nitrate retrouvé.....................	0,082
Nitrate introduit....................	0,400
Nitrate disparu..................	0,318

VIII. *Végétation du maïs à l'obscurité avec le concours du nitrate de potasse.* — Le 10 octobre, quinze graines furent mises à germer dans du sable de rivière préalablement lavé et calciné. Lorsque les radicelles eurent $0^m,01$ de longueur, les graines furent placées dans la chambre noire. Le sol a été entretenu dans un état convenable d'humectation, en l'arrosant avec une dissolution de nitre à 0,01; le poids du sel apporté par l'eau s'est élevé à $0^{gr},100$.

Le 26 octobre, les tiges ayant $0^m,15$ de hauteur, on dosa :

	Nitrate de potasse.
	gr
Dans les plants.....................	0,017
Dans le sol.........................	0,003
Nitrate retrouvé.....................	0,020
Nitrate introduit....................	0,100
Nitrate disparu..................	0,080

Deux expériences analogues furent faites parallèlement avec du blé et du maïs. Voici les résultats :

IX. *Blé*. — Dosé :

	Nitrate.
	gr
Dans les plants	0,136
Dans le sol	0,004
Nitrate retrouvé	0,140
Nitrate introduit	0,200
Nitrate disparu	0,060

X. *Maïs*. — Dosé :

	Nitrate.
	gr
Dans les plants	0,040
Dans le sol	0,003
Nitrate retrouvé	0,043
Nitrate introduit	0,200
Nitrate disparu	0,157

XI. *Recherche de l'ammoniaque dans les plants venus à l'obscurité, sous l'influence du nitrate de potasse.* — J'ai cru devoir faire une nouvelle expérience pour constater si réellement, pendant une végétation accomplie à l'obscurité sous l'influence du nitrate, il n'y a pas formation d'ammoniaque.

On a fait germer et développer des graines de froment sur du sable lavé et calciné, qu'on a entretenu humide avec de l'eau exempte d'ammoniaque, dans laquelle il y avait $\frac{1}{100}$ de nitrate de potasse.

Après quinze jours de végétation dans la chambre noire, on procéda au dosage de l'ammoniaque dans la moitié des plants, ayant alors une hauteur de $0^m,25$ à $0^m,30$. On avait successivement introduit dans le sol $0^{gr},100$ de nitrate.

On trouva dans la moitié de la récolte $0^{gr},0015$ d'ammoniaque, soit $0^{gr},003$ pour la totalité.

L'autre moitié fut exposée à la lumière. Les feuilles

prirent en peu de temps la couleur verte, et ce qu'il y eut de remarquable, c'est qu'après cette coloration l'on n'y trouva plus d'ammoniaque. On ne saurait attribuer cette disparition de l'alcali à la volatilité, puisqu'il devait s'être uni à l'acide que renferme constamment le liquide de l'organisme d'une plante étiolée. Très probablement l'ammoniaque, ou plutôt ses éléments avaient été assimilés. Je n'ai pas besoin d'ajouter que les $0^{gr},0015$ d'ammoniaque qu'aurait dû renfermer le végétal ne pouvaient échapper au dosage.

Cette observation confirme les résultats obtenus précédemment, établissant que, durant la végétation à l'obscurité, le nitre que l'on fait intervenir ne donne pas lieu à une production appréciable d'ammoniaque. Ainsi, dans l'expérience actuelle, les $0^{gr},100$ de nitrate auraient pu former $0^{gr},017$ d'alcali : or, dans la récolte, l'analyse n'en a signalé que $0^{gr},003$, dont une partie sans doute appartenait aux semences, par cette raison que, généralement, les grains de froment contiennent du phosphate ammoniaco-magnésien. Il n'était pas sans intérêt de montrer combien est insignifiante la production de l'ammoniaque dans cette circonstance, parce qu'on a émis l'opinion qu'une fois porté dans une plante l'azote de l'acide du salpêtre est transformé en ammoniaque, de sorte que, en définitive, un nitrate agirait dans la végétation à la manière des sels ammoniacaux. Si cette transformation a lieu, on doit admettre que c'est seulement sous l'influence de la lumière, puisque, dans l'obscurité, un plant, après avoir fait disparaître de fortes proportions de nitrate de potasse, ne donne néanmoins que d'infimes quantités d'ammoniaque, différant à peine de celles que l'on dose dans les plantes venues à l'obscurité sans l'intervention du salpêtre.

J'ai fait un assez grand nombre d'observations analogues à celles que je viens de faire connaître, avec les semences

de ricin, d'orge, d'hélianthus : toujours, dans la plante étiolée, dans le sol, on n'a pas retrouvé tout le nitrate de potasse qu'on avait mis. J'ajouterai que le résultat d'une expérience n'était accepté qu'autant qu'il y avait absence de moisissures sur les racines, parce que l'on sait avec quelle promptitude les cryptogames détruisent, en en assimilant l'azote, les nitrates avec lesquels ils se trouvent en contact.

La disparition du nitrate de potasse, en supposant que ce sel soit décomposé, doit nécessairement laisser libre de la potasse ; on en a rencontré effectivement dans le sol, et il est à croire qu'nne autre partie de cet alcali se combine à l'acide de la sève des plantes étiolées. Quant à l'azote résultant de la dissociation de l'acide nitrique, est-il éliminé à l'état gazeux ou assimilé par le végétal ? Pour répondre à ces questions, il devenait nécessaire de comparer la teneur en azote des semences à la teneur en azote du végétal développé à l'abri de la lumière.

I *bis*. *Expérience faite avec le maïs*. — On fit un choix des graines ayant chacune à très peu près le même poids : $0^{gr},455$.

Dix-neuf de ces graines ont été mises à germer sur du gros sable de rivière débarrassé de toute matière organique, ayant une épaisseur de $0^{m},05$ et placé dans la chambre noire. Le sol fut humecté avec de l'eau exempte d'ammoniaque et tenant $0^{gr},08$ de nitrate de potasse.

			Nitrate.
			gr
1er mars, introduit par l'arrosage		....	0,400
3	»	»	0,400
6	»	»	0,400
9	»	»	0,400
13	»	»	0,800
18	»	»	0,800
			3,200

Les plants furent enlevés le 26 mars; tiges rigides; racines très développées, exemptes de moisissures.

La récolte a pesé 34^{gr},35.

	gr
Tiges et feuilles desséchées	1,348
Racines	0,675
Épispermes	3,749
	5,772

Azote dans les graines. — 2^{gr} de graines, à l'état où elles avaient été déposées dans le sol, ont donné par la combustion (procédé Dumas) : 31^{cc},65 de gaz azote à la température 0° et sous la pression 0^{m},76, après correction pour le bioxyde; en poids, 0^{gr},039; pour 100, 1,95. Dans les dix-neuf graines plantées, pesant 8^{gr},645 : azote, 0^{gr},168.

Azote dans la récolte pesant 5^{gr},772. — 1^{gr},334 de récolte, renfermant des parties proportionnelles de tiges, feuilles, racines, épispermes, ont produit : gaz azote, 41^{cc},85 à 0° et sous la pression 0^{m},76; en poids, 0^{gr},052.

	Azote.
	gr
Dans la totalité de la récolte	0,225
Dans les graines	0,168
Différence	0,057

L'excès d'azote trouvé dans la récolte pouvant provenir du nitrate absorbé par les plants avec l'eau d'arrosage, soit en nature, soit à l'état d'ammoniaque, soit enfin de l'azote qui aurait été fixé, on a dû doser dans la récolte et dans le sol d'abord l'ammoniaque, ensuite l'acide nitrique.

Ammoniaque. — De 1^{gr},334 de récolte sèche on a retiré 0^{gr},0024 d'ammoniaque. La totalité de la récolte (5^{gr},772) en aurait fourni 0^{gr},0104 = 0^{gr},009 d'azote.

Acide nitrique. — Dans 1^{gr},334 de récolte sèche on a

trouvé 0^{gr},0385 d'acide, pour la totalité de la récolte 0^{gr},167, soit 0^{gr},0432 d'azote ou 0^{gr},312 de nitrate de potasse.

Il y a lieu, par conséquent, de retrancher de l'azote de la récolte 0^{gr},225

	gr
L'azote attribuable à l'ammoniaque	0,0090
L'azote de l'acide nitrique	0,0432
	0,0522
Azote appartenant à la matière organique de la récolte	0,1728
Azote dans les graines ayant donné la récolte	0,1680
Différence	0,0048

On voit qu'il y a presque égalité entre les quantités d'azote contenues dans les semences et dans les plants récoltés, la différence 0^{gr},0048 étant comprise dans la limite des erreurs possibles dans une suite d'analyses délicates. Considérons maintenant quelles étaient les quantités de nitrate de potasse au commencement et à la fin de l'expérience.

	Nitrate de potasse. gr
Dans les plants on a vu que l'analyse a indiqué	0,312
Un dosage exécuté sur la totalité du sol en a donné	1,594
Nitrate retrouvé	1,906
Nitrate introduit dans le sol	3,200
Nitrate disparu	1,294
Azote	0,177

Puisqu'il n'y a pas eu d'assimilation, les 0^{gr},177 d'azote du nitrate disparu ont probablement été éliminés à l'état gazeux; on ne retrouve dans l'organisme de la plante que l'azote du nitrate qui n'a pas été dissocié.

Les végétaux phanérogames, dans une atmosphère obscure, fonctionnent, dans une certaine limite, à la ma-

nière des cryptogames sans chlorophylle, en ce sens qu'ils émettent de l'acide carbonique. Il y a toutefois cette différence que le carbone de cet acide est prélevé sur les principes constituants de l'endosperme, du cotylédon, dont l'embryon est en quelque sorte le parasite. Aussi, les phanérogames n'ayant pas, en l'absence des rayons lumineux, la faculté d'assimilation, la durée de leur végétation à l'obscurité est entièrement subordonnée à la quantité de matières contenues dans les cotylédons. Les racines ne s'emparent pas, ainsi qu'il arrive pour le mycélium des champignons, des combinaisons carbonées qu'elles rencontrent. Il y a encore cette différence que je crois devoir signaler : c'est qu'une plante vasculaire exposée à la lumière n'engendre pas de chlorophylle, tandis que les feuilles étiolées d'un phanérogame prennent une teinte verte aussitôt qu'elles sont éclairées, ce que j'ai reconnu maintes fois. Il ne faudrait pas, néanmoins, en conclure d'une manière absolue que la lumière n'apporte pas son concours au développement des végétaux vasculaires, et, à ce sujet, je ne puis mieux faire que de reproduire un passage d'une discussion soulevée au sein de l'Académie des Sciences :

« Sans aucun doute, ai-je dit, il est des plantes d'un ordre inférieur n'ayant nul besoin de chlorophylle et de la radiation solaire pour s'organiser et produire les mêmes matériaux que l'on rencontre dans les êtres supérieurs du règne végétal, mais il n'est aucune cellule vivante, si elle n'a pas le pouvoir de dissocier le gaz acide carbonique, qui soit capable de faire de toutes pièces un principe immédiat carboné.

» Tout en reconnaissant que la décomposition du gaz acide carbonique par la chlorophylle, ou plutôt par un organe auquel la chlorophylle est associée, est un des faits capitaux de la vie végétale, il est des physiologistes qui n'admettent pas que la formation de tous les organismes soit

subordonnée à l'action de la lumière, et l'on appuie cette opinion sur ce que des cellules se développent aux dépens de produits carbonés qu'on obtient de simples réactions chimiques. Ainsi, a-t-on dit, une graine impondérable du *mycoderma aceti,* jetée dans un milieu où l'aliment carboné unique est une substance très éloignée de l'organisme, puisque cet aliment est de l'alcool, donne un certain poids de matière organique formée des principes immédiats les plus variés. A cela, j'ai répondu que l'acide acétique apparu dans le milieu où fonctionnait le *mycoderma aceti* venait de l'alcool dérivant de sucre constitué par une plante à chlorophylle exposée au soleil, d'où il suit que le carbone de ce sucre avait été séparé de l'acide carbonique atmosphérique par l'action solaire. On peut en dire autant du carbone des matières vivantes ou mortes sur lesquelles s'établissent les plantes sans chlorophylle : les champignons, les cellules de levûre, les mucédinées.

» L'existence de parasites dans un lieu obscur où leurs cellules élaborent des principes semblables à ceux formés à la clarté du jour par les feuilles vertes, loin d'être une exception, est une confirmation des rapports nécessaires de la lumière avec la végétation. »

Je terminai par cette réflexion, « que si la radiation solaire cessait, non seulement les plantes à chlorophylle, mais encore les plantes qui en sont dépourvues, disparaîtraient de la surface du globe » (1).

La décomposition de l'acide du nitrate de potasse pendant la végétation à l'obcurité est difficile à expliquer. D'abord il est vraisemblable que c'est principalement au contact des racines qu'a lieu la dissociation, par cette raison qu'on retrouve dans le sol moins de nitrate que dans l'ensemble de la plante. On peut s'en convaincre en résumant les observations :

---

(1) BOUSSINGAULT, *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie,* t. VI, p. 255.

Expériences.	Nitrate introduit.	Nitrate de potasse retrouvé dans les plants.	dans le sol.	Nitrate disparu.	Durée de la végétation.
	gr	gr	gr	gr	jours
I......	0,300	0,139	0,025	0,126	24
III.....	0,300	0,103	0,002	0,195	26
V.....	0,100	0,059	0,004	0,046	20
VI.....	0,100	0,034	0,016	0,050	22
VII....	0,400	0,064	0,018	0,318	23
VIII....	0,100	0,017	0,00,3	0,080	16
IX....	0,200	0,136	0,004	0,060	10
X.....	0,200	0,040	0,003	0,157	10
I *bis*...	3,200	0,312	1,594	1,229	18

En ne tenant pas compte de l'expérience I *bis*, dans laquelle le nitrate a été mis en très forte proportion, on voit qu'en moyenne, pour 1 du sel retrouvé après la végétation, il n'y en a eu que 0,12 restés dans le sol.

Quant à la proportion de nitre détruite, le Tableau suivant montre que, pour 1 de sel intervenu, la disparition a été, en moyenne, 0,57; pour maximum, 0,795; pour minimum, 0,30. La nature de la substance minérale ayant servi de sol ne semble pas exercer d'influence.

Expériences.	Nitrate disparu pour 1 de sel.	Nature du sol.	Plantes.
I......	0,453	Pierre ponce.	Haricots.
III.....	0,650	Pierre ponce.	Maïs.
V......	0,460	Sable quartzeux.	Haricots.
VI.....	0,500	Sable quartzeux.	Maïs.
VII....	0,795	Pierre ponce.	Haricots.
VIII....	0,800	Sable de rivière.	Maïs.
IX.....	0,300	Sable de rivière.	Blé.
X......	0,785	Sable de rivière.	Maïs.
I *bis*..	0,404	Sable de rivière.	Maïs.

On n'entrevoit pas comment les cellules du végétal étiolé agissent sur un sel dont elles n'assimilent aucun des éléments, à moins que ce ne soit par une action de contact et en dehors de la vitalité. Les racines, en effet, ne paraissent pas subir la moindre altération; constamment, après la végétation, elles se sont présentées rigides, vivaces, sans indices de moisissures, et la meilleure preuve que les moisissures, les champignons ne sont pas la cause de la destruction de l'acide du nitrate, c'est qu'il n'y a pas assimilation d'azote, le salpêtre n'ayant pas fonctionné comme engrais. J'ai terminé ces recherches par une observation qui semblerait établir que la plante étiolée, après avoir perdu sa vitalité, agit encore effectivement sur le nitrate.

Un de ces plants, dont la tige avait $0^{m},25$ de longueur, muni de racines bien développées, a été chauffé à 100° dans un courant de vapeur aqueuse, puis plongé dans 10^{cc} d'eau tenant en dissolution $0^{gr},100$ de nitrate de potasse. Huit jours après, la température s'étant maintenue à 14°, on rechercha l'acide nitrique dans le plant et dans le liquide qui l'entourait.

	Nitrate.
L'acide nitrique dosé représentait.....	0,038
Nitrate introduit..................	0,100
Nitrate disparu....	0,062

Ce résultat pouvait être prévu, parce que l'on sait que, toutes les fois qu'une matière organisée morte, par conséquent en voie d'altération, est en présence d'un nitrate, le sel disparaît (1). C'est ainsi qu'une terre végétale fortement salpêtrée perd du salpêtre quand elle reste submergée, et que le nitre reparaît, ou plutôt que la nitrification se

(1) *Influence de la terre végétale sur la nitrification* (*Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, t. II, p. 1).

manifeste, aussitôt que la même terre est ramenée à un degré d'humidité tel que l'air puisse la pénétrer. Ce qu'il y a de remarquable dans l'expérience que j'ai fait connaître, c'est que les racines d'une plante venue à l'obscurité, racines parfaitement saines, ne portant aucun indice de moisissures, aient déterminé la dissociation de l'acide d'un nitrate comme l'aurait fait un organisme mort. La seule explication admissible serait que, malgré la vigueur d'une végétation excluant la possibilité de détritus détachés de la plante, le sol finit par acquérir une matière organique excrétée par les racines, matière sur laquelle un botaniste illustre, de Candolle, avait fondé une théorie des assolements. L'existence de cette excrétion n'ayant été ni suffisamment prouvée ni contestée, il importait, pour la solution de la question traitée dans ce travail, de s'assurer s'il y avait réellement apparition dans le sol d'une substance capable de réagir sur l'acide des nitrates. On a fait dans ce but, à l'Institut agronomique, une expérience dont j'ai confié la direction à M. Müntz. En voici la description :

On a calciné du sable de Fontainebleau, puis on l'a lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée. On a pris deux lots de ce sable, de 200^{gr} chacun, qui ont été imbibés d'eau distillée. Un de ces lots a été conservé comme témoin dans un flacon bouché. L'autre, placé dans une assiette, sous une cloche, a reçu seize graines de maïs, préalablement germées et parfaitement saines. Les germes avaient environ $0^m,01$ de longueur. On a exposé à une température variant entre 10° et 16°, dans un endroit très peu éclairé, pendant dix-sept jours. Les jeunes plantes avaient acquis une hauteur d'environ $0^m,30$; elles étaient en bon état, mais en quelques points de la surface du cotylédon on a remarqué des mucors.

On a arraché les plantes, en prenant les précautions nécessaires pour qu'il ne restât aucune radicelle dans le

sable dans lequel on devait rechercher la présence de matière organique.

Ce sol humide a été placé dans un flacon bouché et a été, au bout de trois semaines et une seconde fois au bout de six semaines, examiné au microscope comparativement avec l'échantillon témoin conservé dans les mêmes conditions. Dans les deux on n'a pu découvrir d'autre organisme que des micrococcus, très peu abondants; aucune différence n'a pu être constatée entre eux. Cette observation tendait à faire croire à l'absence de matière organique dans le sol où avaient vécu les plants de maïs. Cependant, en chauffant dans un tube à l'abri de l'air les deux sables, l'échantillon témoin est resté parfaitement blanc, tandis que l'autre a noirci légèrement, d'une manière uniforme; il contenait par conséquent une trace de matière carbonée.

Comme conclusion, on voit qu'un sol préalablement rendu stérile, après la végétation à l'obscurité, renfermait des traces de substances organiques, probablement une excrétion des racines pouvant exercer une action destructive sur l'acide du nitrate qu'on avait fait intervenir.

SUR LE ROLE DU TEMPS DANS LA FORMATION DES SELS;

Par M. BERTHELOT.

Le rôle du temps dans les actions chimiques était autrefois méconnu, ou attribué au défaut de contact et d'homogénéité, en tout cas regardé comme de peu d'importance. Il a été surtout signalé à l'attention des chimistes, qu'il me soit permis de le rappeler, à la suite de mes recherches sur la synthèse des corps gras neutres et des éthers polyatomiques, résultant de l'union des acides et des principes su-

crés (1854), combinaisons formées par la voie directe et le seul contact prolongé des corps réagissants.

C'est en 1860-1862, dans le cours de mes études sur les éthers, que j'ai exécuté les premières déterminations systématiques, au double point de vue expérimental et théorique, sur la vitesse des réactions chimiques ([1]), sujet qui a été, dans ces dernières années, l'objet des expériences et des spéculations d'un grand nombre de savants. Si je cite ces divers travaux, c'est pour rappeler l'opposition qu'ils ont mise en évidence entre les réactions éthérées, ordinairement lentes et progressives, même dans les systèmes homogènes (liquides ou gazeux), et les réactions salines, dont la durée est si courte, dans la plupart des cas, qu'elle échappe à nos moyens présents de mesure.

Que l'on fasse agir un acide dissous dans l'eau sur une base ou un sel dissous, ou bien une base dissoute sur un acide ou sur un sel dissous, ou bien encore deux sels dissous l'un sur l'autre : toutes les fois que les produits résultants sont également solubles et forment un système homogène, la réaction n'exige en général, pour s'accomplir, aucun intervalle de temps appréciable, autre que celui nécessaire pour effectuer le mélange exact des deux liqueurs. C'est ce qui peut être vérifié, soit par la mesure initiale des variations de température produites par le mélange, mesure contrôlée par l'étude thermique réciproque du système final, au bout d'une durée quelconque de conservation; soit par la mesure de la densité ou des propriétés optiques et physiques de toute nature des liquides, tant au début qu'après une durée quelconque de conservation.

Certains doutes ayant été émis *a priori* sur la durée réelle des réactions salines, quelles qu'elles soient, il est opportun de montrer que ces doutes n'ont aucun fonde-

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 13, 38, et surtout 58, 92, 109.

ment et qu'ils sont contredits formellement par l'observation.

En effet, l'étude calorimétrique des systèmes finals, conservés depuis un temps quelconque, a été faite dans plus d'un millier de cas, par les méthodes de décompositions réciproques que je rappellerai tout à l'heure et qui sont susceptibles d'une grande précision ; elles n'ont accusé, en général, aucun excédent thermique, correspondant à une variation lente dans l'arrangement intérieur de la dissolution. Je possède des liqueurs dont la préparation remonte à plus de dix années et qui ont gardé une constitution chimique invariable depuis les premières secondes de leur préparation. Non seulement les propriétés thermiques, mais toutes les propriétés physiques connues de semblables mélanges, propriétés dont quelques-unes se prêtent à des mesures excessivement précises [1], demeurent en général invariables, à partir du moment où le thermomètre a lui-même cessé de monter ou de descendre.

Précisons davantage ce genre de démonstration.

Lorsqu'un système liquide, solide, ou gazeux, éprouve des changements lents, par suite de quelque modification progressive dans sa constitution physique ou chimique, ces changements n'échappent point aux méthodes thermiques, quel que soit d'ailleurs le temps nécessaire à leur accomplissement. Il suffit, pour les étudier, de recourir au théorème des actions lentes [2], d'après lequel : *la chaleur dégagée dans une action lente est la différence entre les quantités de chaleur dégagées lorsque l'on amène à un même état final, à l'aide d'un même réactif, le système des composants et celui des produits de la réaction lente.*

J'ai fait de nombreuses applications positives de ce théo-

---

(1) *Voir* les récentes déterminations de densité de M. Ostwald dans le *Journal für prakt. Chemie.*

(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 39.

rème à l'étude de diverses questions, parmi lesquelles je citerai : la formation lente des éthers et des amides; la formation électrique de l'ozone; les états variables du soufre; ceux des corps récemment fondus et des précipités; la décomposition spontanée du phosphate triammoniacal dans sa dissolution même; l'hydratation lente de certains corps anhydres au sein des dissolutions aqueuses qu'ils forment tout d'abord (acide acétique anhydre, bisulfate de potasse anhydre, etc.); la séparation progressive, à froid et à chaud, entre l'acide et la base des sels ferriques dissous, etc.

Mais, dans les réactions salines, le temps n'intervient ainsi que pour des corps tout à fait spéciaux, susceptibles de varier par leur hydratation ou leurs états isomériques. En général, la même méthode, appliquée dans des centaines d'expériences, aux actions réciproques des acides solubles, des bases solubles et des sels dissous, démontre que ces réactions sont accomplies et que l'équilibre chimique résultant est atteint au bout d'un temps excessivement court.

Cette méthode comporte des applications extrêmement diverses et qui se contrôlent les unes les autres. Il suffit, par exemple, de former séparément deux sels, par l'union d'une même base avec deux acides différents, et de mesurer au moment même leurs chaleurs de formation; puis de prendre les deux mêmes sels préexistants et préparés depuis plusieurs mois ou plusieurs années, et de faire agir sur chacun d'entre eux l'acide de l'autre sel, en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée. Dans des conditions de température, de concentration et de proportions relatives identiques, la différence entre les chaleurs de formation des deux sels est égale à la différence entre les quantités de chaleur mises en jeu dans les actions réciproques des acides sur chacun des sels antagonistes ([1]). Mais cette éga-

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 59, 66, 68.

lité, démontrable *a priori*, ne se vérifiera par expérience que si les réactions salines sont instantanées et l'état final des liqueurs identique; sinon, il y aura des résidus thermiques plus ou moins considérables et qui traduiront le caractère incomplet des réactions. En fait j'ai employé expressément cette méthode [*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 972 (1873), et, en outre, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII, p. 133 (1879)] pour vérifier si l'union de l'acide borique avec les alcalis dégage immédiatement toute la chaleur dont elle est susceptible; ou bien si la combinaison se poursuit lentement jusqu'à un terme plus avancé : l'expérience a prouvé que la réaction est immédiate et complète, soit avec l'acide dissous à l'avance, soit même avec l'acide anhydre. Or je crois pouvoir tirer la même démonstration des centaines d'expériences faites, tant par M. Thomsen que par moi-même, sur les actions réciproques des acides et des sels : tels que les sulfates de potasse, soude, ammoniaque, magnésie, alumine, oxyde de fer, zinc, cuivre; les chlorures, bromures, iodures, cyanures, sulfures de potassium, sodium, ammonium; les chlorures de calcium, strontium, baryum, magnésium, aluminium, fer, zinc, cuivre; les carbonates, borates, oxalates, phosphates, citrates de potasse, soude, ammoniaque; les azotates, acétates, benzoates, formiates de potasse, soude, ammoniaque, magnésie, oxyde de fer, zinc, cuivre, plomb, argent; les propionates, butyrates, valérates, phénates, picrates de potasse, soude et ammoniaque; et sur les sels alcalins d'une cinquantaine d'autres acides moins répandus. On peut lire dans les Mémoires originaux les déterminations faites sur tous ces sels : d'une part, en formant deux sels par la combinaison directe et immédiate des acides avec une même base, et d'autre part, par la décomposition réciproque des sels préexistants, pris deux à deux; chacun au moyen de l'acide qui sert à former l'autre : la différence entre les résultats thermiques, pris deux à deux,

devant être, et étant en effet, égale à la différence des chaleurs de neutralisation, mesurées immédiatement. Ce sont ces déterminations dont j'invoque aujourd'hui la concordance pour établir le caractère presque instantané des réactions salines. Ces mesures ont porté, je le répète, sur plusieurs centaines de sels distincts.

La même démonstration résulte également des décompositions réciproques opérées au moyen des alcalis : par exemple, en combinant d'une part directement un acide avec deux bases et, d'autre part, en faisant agir tour à tour l'une des bases suivantes, la potasse, l'ammoniaque, la baryte, la strontiane, la chaux, l'éthylamine, la triméthylamine, l'aniline, etc., dissoutes, sur les sels préexistants que le même acide a formés avec une autre de ces bases : la différence entre les résultats thermiques, pris deux à deux, devant être et étant en effet égale à la différence des chaleurs de neutralisation mesurées immédiatement. Le nombre de ces mesures actuellement réalisées, quoique moins élevé que pour les précédentes, surpasse une centaine.

Enfin la même démonstration repose sur les expériences thermiques de doubles décompositions salines réciproques, opérées sans précipitation entre deux sels neutres préexistants, à bases et à acides différents : expériences dont j'ai exécuté plusieurs centaines.

Non seulement ces diverses séries d'expériences fournissent, chacune séparément, des valeurs concordantes avec les déterminations directes de la chaleur de neutralisation des acides et des bases ; mais elles se vérifient entre elles de toute manière, par des concordances si multipliées et fondées sur des conditions si diverses de température, de concentration, de proportions relatives, etc., qu'il ne paraît pas permis de conserver aucun doute légitime sur le caractère presque instantané des réactions salines.

C'est donc à tort que l'on a supposé dans ces derniers

temps que les réactions des bases ou des acides dissous sur les sels dissous ne sont pas accomplies tout d'abord, et qu'elles seraient en général susceptibles de se prolonger pendant un temps considérable, au delà du terme où elles cessent d'être accusées par les variations du thermomètre.

Sans doute, aucune action naturelle n'est absolument instantanée, et il est à croire que l'on réussira un jour à constater dans les réactions salines une courte période de changement, analogue à la période incomparablement plus longue des réactions éthérées, et comprise de même entre le moment ou le système est devenu physiquement homogène et celui où il a atteint son équilibre chimique. Mais les faits connus, lesquels embrassent tous les mélanges salins fondamentaux, au nombre de plusieurs centaines, étudiés par des méthodes dont la précision atteint souvent un millième des quantités soumises aux mesures, les faits connus, dis-je, établissent que cette période variable est excessivement courte et renfermée tout entière dans la brève durée de l'expérience calorimétrique.

L'équilibre chimique, établi si rapidement dans les systèmes salins dissous, semble d'ailleurs corrélatif de la conductibilité électrolytique qui caractérise ces systèmes, comme je l'ai montré ailleurs.

OBSERVATIONS SUR LA DENSITE DE VAPEUR DE L'IODE;

Par M. BERTHELOT.

On admet, dans la théorie abstraite des gaz, que les gaz simples éprouvent à la fois un même accroissement d'énergie totale et un même accroissement de force vive

de translation, lorsqu'ils subissent un même changement de température. Cette conception traduit les expériences des physiciens sur la chaleur spécifique des gaz (loi de Dulong et Petit), sur leur dilatation par la chaleur (loi de Gay-Lussac), et sur leur compressibilité (loi de Mariotte).

On conclut encore des deux dernières lois que la densité d'un gaz, c'est-à-dire le rapport entre le poids d'un volume donné de ce gaz et le poids du même volume d'air, pris à la même température et à la même pression, est constante en principe. Les écarts observés jusqu'ici avaient été attribués à des perturbations secondaires.

Ces trois lois n'ont été réellement démontrées que pour trois éléments (oxygène, hydrogène, azote); elles constituent la seule base scientifique sur laquelle repose la détermination physique des poids moléculaires, et par conséquent la numération des atomes, dans les théories actuelles.

Au cas où ces lois cesseraient d'être vraies pour certains éléments, la définition physique des poids moléculaires de ces éléments et celle du nombre de leurs atomes deviendraient de pures conventions.

Or, j'ai déjà fait observer que les expériences de MM. Kundt et Warburg, sur la vitesse du son dans le gaz mercuriel, étaient inconciliables avec l'ensemble des trois lois fondamentales rappelées plus haut (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 427).

Les expériences de M. V. Meyer sur la décroissance de la densité gazeuse de l'iode et des éléments halogènes, sous pression constante, mais à des températures fort écartées les unes des autres, sont encore plus contraires aux lois admises. Ces expériences sont confirmées d'ailleurs et étendues par celles que M. Troost vient d'exécuter sur le même corps (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 56), à une température con-

stante, mais sous des pressions diverses et faibles, avec la grande précision qui caractérise ce savant.

Ainsi la variation de la force vive de translation des molécules d'iode gazeux, sous l'influence de températures très élevées ou de pressions très faibles, surpasse de beaucoup la même variation observée dans les mêmes conditions sur les molécules d'air. Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, établies seulement sur trois gaz simples, ne sont donc applicables ni à l'iode ni aux autres éléments halogènes.

C'est ici le lieu de rappeler que la loi des chaleurs spécifiques n'est pas davantage applicable à ce groupe d'éléments; car les chaleurs spécifiques du chlore et du brome gazeux surpassent d'un quart celles des autres gaz simples, d'après les mesures de M. Regnault, et cela entre la température ordinaire et 200°, températures auxquelles aucune dissociation n'est admissible.

Il en résulte que l'accroissement de l'énergie totale des gaz halogènes avec la température surpasse celui des trois autres gaz simples étudiés jusqu'ici (azote, oxygène, hydrogène), aussi bien que l'accroissement de la force vive de translation : ces deux ordres d'effets semblent corrélatifs.

La diminution de densité de l'iode gazeux étant progressive d'ailleurs, il en est de même de l'accroissement de la force vive de translation, et il n'est permis, comme M. Troost le fait observer très judicieusement, d'en tirer aucune conclusion correcte, relativement à la variation du nombre des molécules. Ce genre de raisonnement devient arbitraire, du moment où le poids de la molécule de l'iode, envisagée soit à une haute température, soit à une faible pression, échappe aux anciennes définitions.

Une seule loi demeure applicable aux éléments, avec un caractère absolu et universel : c'est l'invariabilité des poids et des rapports de poids suivant lesquels les éléments se combinent entre eux, c'est-à-dire la notion même des

équivalents. Cette notion et celle de l'énergie mise en jeu dans les réactions constituent aujourd'hui les seuls fondements inébranlables de la science chimique.

SUR LA DISSOLUTION DU CHLORE DANS L'EAU;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'eau dissout des proportions de chlore qui varient à une même température avec la durée du contact et l'intensité de la lumière : ainsi j'ai trouvé, vers 12°, que 1^{lit} d'eau pure, dissout tout d'abord, par saturation, dans une atmosphère de chlore pur sous la pression ordinaire : $4^{gr},0$; ce qui paraît répondre à la vraie solubilité; puis en prolongeant très-longtemps l'action, on a obtenu $6^{gr},0$ (1). Ces variations sont dues à la décomposition lente de l'eau et à la formation des oxacides de chlore : c'est en raison de cette décomposition que Pelouze a pu trouver jusqu'à $8^{gr},2$ à 10°, le nombre réel qui répond à la solubilité proprement dite du chlore dans l'eau étant probablement moitié moindre.

2. Les variations dans la chaleur dégagée par la dissolution dans l'eau d'un même poids de chlore, soit $35^{gr},5$, ne sont pas moins considérables; car cette chaleur peut varier, d'après mes anciennes mesures (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. V, p. 322 à 326), de $+1^{Cal},50$ à $+3^{Cal},77$. Le premier chiffre répond à une simple dissolution, le second à une décomposition de l'eau par le chlore.

(1) Les titrages ont été faits sur chaque échantillon par deux méthodes différentes et qui se contrôlent : au moyen de l'acide arsénieux d'une part; au moyen de l'iodure de potassium, puis de l'acide sulfureux d'autre part.

La chaleur dégagée par la formation de l'acide hypochloreux,

$$Cl^2 + n\,HO = ClO \text{ dissous} + HCl \text{ dissous} + (n-1)\,HO,$$

serait $+1,9 \times 2$ (1).

Par la formation de l'acide chlorique, elle serait

$$+2,0 \times 6 \;(^2).$$

Par celle des acides chloreux ou hypochlorique, elle est inconnue, mais moindre que la chaleur dégagée par le déplacement de l'oxygène, laquelle répond au **maximum** :

$$Cl + n\,HO = HCl \text{ étendu} + O \ldots\ldots + 4,8$$

Mais ce dernier déplacement se produit à froid seulement sous l'influence de la lumière solaire directe; il a aussi lieu avec le concours d'une haute température (3).

3. Le déplacement de l'oxygène par le chlore s'effectue bien plus nettement avec le bioxyde d'hydrogène, comme MM. Brodie et Schöne l'ont observé : réaction qui a donné lieu à des interprétations singulières, mais que la Thermochimie explique très simplement. En effet,

$$Cl + HO^2 \text{ étendu} = HCl \text{ étendu} + O^2 \text{ dégage } + 15^{Cal},6,$$

au lieu de $+ 4,8$; c'est-à-dire que la chaleur due à la décomposition propre de l'eau oxygénée concourt au phénomène. Or c'est un fait général que les réactions s'effectuent à une température plus basse et dans un temps plus court, toutes choses égales d'ailleurs, lorsqu'elles ont lieu avec le concours d'une action auxiliaire, dégageant par elle-même de la chaleur (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 455, 456, 686).

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 339; 1875.

(2) Même Recueil, t. X, p. 381; 1877.

(3) Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 500.

4. Le chiffre maximum, $+ 3^{Cal},77$, observé dans la réaction d'un équivalent de chlore, Cl, sur l'eau, surpasse notablement la chaleur dégagée par la formation des acides hypochloreux ($+ 1,9$) et chlorique ($+ 2,0$); ce qui m'a engagé à chercher l'origine de cet excès thermique dans quelque réaction jusqu'ici inconnue.

J'ai été confirmé dans cette vue par le souvenir d'anciennes expériences, consignées dans mes cahiers, et dans lesquelles deux équivalents de chlore gazeux, Cl^2, dissous dans la potasse étendue (employée en excès), puis additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique étendue équivalant strictement à la potasse, ont fourni un excès thermique égal à $+ 2,9 \times 2$, par rapport à la chaleur de formation du chlorure de potassium; au lieu de $+ 1,5 \times 2$, excès qui aurait dû répondre à la simple dissolution du chlore employé. Ces chiffres montrent qu'il n'est pas exact d'admettre que l'acide hypochloreux et l'acide chlorhydrique dissous régénèrent purement et simplement du chlore : il se forme aussi d'autres composés.

J'en ai poursuivi l'étude, en mesurant les quantités de chlore qui sont dissoutes dans les solutions salines ou acides et la chaleur dégagée simultanément.

5. Dans les solutions concentrées des chlorures alcalins, la solubilité du chlore est moindre que dans l'eau. Pour 1^{lit} de liqueur :

Ca Cl + 15HO, vers 12°, saturé de chlore, a dissous.			$+ 2^{gr},45$
MgCl + 15HO	»	» .	$+ 2,33$
MnCl + 11HO	»	» .	$+ 2,0$

La chaleur dégagée a été mesurée avec la dernière liqueur. Elle s'élevait seulement à $+ 2^{Cal},2$ pour $35^{gr},5$ de chlore dissous : chiffre qui s'écarte à peine de celui obtenu dans l'eau pure ($+ 1^{Cal},5$). Ces nombres sont peu favorables à l'hypothèse d'un simple perchlorure de manganèse; je

reviendrai d'ailleurs plus loin sur le chlorure de manganèse et sur son altération lente par le chlore

6. La solubilité du chlore dans les solutions des chlorures neutres augmente avec la dilution. Du moins, la solution précédente de chlorure de magnésium, ayant été étendue avec dix fois son volume d'eau, a dissous jusqu'à $5^{gr},5$ de chlore par litre. La formation consécutive des oxacides du chlore dans ces liqueurs étendues s'opère à peu près comme dans l'eau pure.

7. Le chlore se comporte tout autrement en présence de l'acide chlorhydrique concentré; car il s'y dissout beaucoup plus abondamment que dans l'eau, et avec un dégagement de chaleur plus considérable.

1^{lit} d'une solution aqueuse saturée de gaz chlorhydrique (38 pour 100 environ) a dissous $7^{gr},3$ de chlore.

1^{lit} d'une solution renfermant un tiers environ de HCl a dissous jusqu'à $11^{gr},0$ de chlore. Cette dernière liqueur était fortement colorée d'une nuance orangée et rappelait les solutions d'acide chloreux. La teinte persistait encore au bout de deux mois.

Avec une liqueur plus diluée, on a observé des chiffres moindres.

1^{lit} d'une solution, renfermant seulement 3 pour 100 de HCl, a dissous $6^{gr},5$ de chlore; nombre qui se rapproche de l'eau pure.

La chaleur dégagée a été mesurée spécialement avec une liqueur qui répondait à la composition $HCl + 9,1HO$. On a dissous dans 1^{lit} de cette liqueur successivement $2^{gr},48$ et $4^{gr},15$ de chlore; en tout $6^{gr},63$. La quantité de chaleur dégagée par la première fraction, ramenée par le calcul à $36^{gr},5$ de chlore, était de $+4^{Cal},8$; par la deuxième fraction $+4^{Cal},4$; en moyenne, $+4^{Cal},6$.

Ces chiffres surpassent non seulement la chaleur dégagée par la simple dissolution du chlore dans l'eau ($+1^{Cal},5$), mais aussi par la formation des oxacides du chlore; ils

atteignent même la chaleur dégagée par le déplacement de l'oxygène ($+4^{Cal},8$), déplacement qui n'a pas lieu cependant dans ces conditions. La formation des oxacides du chlore est d'ailleurs difficile à admettre, d'après les idées reçues, en présence d'un si grand excès d'acide chlorhydrique, lequel doit tendre à les décomposer.

8. Ainsi la solubilité du chlore dans l'acide chlorhydrique concentré peut aller à un poids triple de la solubilité normale du chlore dans l'eau pure, et la chaleur dégagée par chaque unité de poids du chlore ainsi dissous dans l'acide chlorhydrique est également triple de la quantité analogue observée dans l'eau. Ces faits conduisent à soupçonner la formation d'une combinaison particulière entre le chlore et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire d'un *perchlorure d'hydrogène*. A ce point de vue, les rapprochements suivants sont dignes d'intérêt.

La fixation de Cl^2 sur le protochlorure d'iode ICl, qu'il change en trichlorure :

ICl solide + Cl^2 gaz = ICl^3 solide, dégage (1)...... $+9^{Cal},5$

La fixation de I^2 gazeux sur l'iodure de potassium, changé en triiodure :

KI solide + I^2 gaz = KI^3 cristallisé, dégage (2) .... +10,8
KI dissous + I^2 gaz = KI^3 dissous, dégage de
+10,5 à +10,0, suivant la concentration.

La fixation de Br^2 gazeux sur le bromure de potassium (3) :

KBr solide + Br^2 gaz = KBr^3 solide, dég. +10,9
KBr dissous (concentré) + Br^2 gaz = KBr^3 dissous.... +11,5

Or, d'après les chiffres trouvés plus haut, on aurait

HCl dissous + Cl^2 gaz = HCl^3 dissous..... +9,5

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, p. 374.
(2) *Id.*, t. XXI, p. 377.
(3) *Id.*, t. XXI, p. 379.

Toutes ces valeurs sont voisines, et elles s'accordent, je le répète, avec l'accroissement de solubilité du chlore dans l'acide chlorhydrique pour faire admettre l'existence d'un perchlorure d'hydrogène, probablement un *trichlorure d'hydrogène,* d'après les analogies. Ce composé ne pourrait exister d'ailleurs qu'en présence d'un grand excès d'acide, c'est-à-dire à l'état dissocié.

Je rappellerai ici que les solutions concentrées d'acide bromhydrique dissolvent le brome en abondance; de même l'iode se dissout dans les solutions iodhydriques. Le gaz iodhydrique même, se décomposant spontanément à la température ordinaire, fournit un periodure d'hydrogène liquide. Ces composés rappellent encore les arséniure et phosphure d'hydrogène solides et saturés de phosphore et d'arsenic, aussi bien que les persulfures et les peroxydes d'hydrogène. Tous ces corps semblent engendrés de la même manière, par suite de l'accumulation de l'élément négatif dans les combinaisons hydrogénées et conformément à la loi des proportions multiples.

SUR LA PRÉPARATION DU CHLORE;

PAR M. BERTHELOT.

1. La préparation du chlore, au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, est accompagnée de circonstances singulières, qui ont attiré souvent l'attention des chimistes.

En effet, la réaction est fondée sur la formation du chlorure manganeux, MnCl, corps dont la composition ne répond pas à celle du bioxyde MnO^2. Mais le dégagement du chlore est précédé par la production d'une liqueur

brune, regardée en 1821, par Forchammer, comme renfermant un sesquichlorure; en 1865, par Nicklès [1], et depuis par M. Fisher [2], comme contenant un bichlorure de manganèse. Cette liqueur n'est complètement décolorée que par l'ébullition. Si on l'étend avec une grande quantité d'eau, elle se trouble et dépose un peroxyde de manganèse hydraté (Forchammer); corps démontré identique avec le bioxyde, quelle qu'ait été la composition originelle du suroxyde dissous dans l'acide chlorhydrique, d'après M. Fisher.

J'ai repris l'étude de ces réactions, au double point de vue thermique et chimique; les faits que j'ai observés prouvent qu'elles sont accompagnées de phénomènes d'équilibre, dans lesquels les proportions relatives d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlore jouent un rôle essentiel. Ils montrent que la formation du composé brun soluble n'exige pas seulement la présence du chlore et du manganèse, mais aussi celle d'un notable excès d'acide chlorhydrique : ce serait un chlorhydrate perchloruré de manganèse.

Voici mes observations.

2. *Action du chlore sur le chlorure manganeux.* — Une solution concentrée de ce sel, renfermant environ

$$MnCl + 11HO \text{ [1]},$$

a été saturée à refus par le chlore gazeux en présence d'une atmosphère de ce gaz pur; elle en a dissous seulement $2^{gr},0$ par litre vers 12°, c'est-à-dire moitié moins que l'eau ($4^{gr},0$) et à peu près autant que le chlorure de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 162. Nicklès pensait avoir obtenu ce bichlorure à l'état de combinaison éthérée, en traitant le bioxyde de manganèse par le gaz chlorhydrique, en présence de l'éther. Mais, chose singulière, il semble ressortir du langage de l'auteur que la préparation ne réussit pas avec le chlore et le chlorure manganeux.

(2) *Journ. of the Chem. Soc.*, t. XXXIII; *Transactions*, p. 409 (1878).

magnésium concentré ($2^{gr},3$). Les rapports équivalents dans cette liqueur étaient sensiblement les suivants :

$$145\,MnCl : Cl.$$

Dans un autre essai, fait à 19° avec un courant de chlore plus prolongé et avec commencement de décomposition de l'eau, un litre du même chlorure manganeux a dissous $3^{gr},5$ de chlore ($80\,MnCl : Cl$). La chaleur dégagée dans cet essai a été trouvée pour les trois premiers quarts moindre que pour le dernier quart; soit, en la rapportant par le calcul à un même poids de chlore : $35^{gr},5$: $+ 2^{Cal},2$ au début; $+ 3^{Cal},3$ à la fin. Ces chiffres sont de l'ordre de ceux qui expriment la chaleur de dissolution du chlore dans l'eau pure ($+ 1^{gr},5$ sans action chimique, et jusqu'à $+ 3^{gr},7$ avec formation d'oxacides du chlore).

Ces faits sont peu favorables à l'hypothèse d'un simple bichlorure de manganèse.

3. La liqueur précédente n'a pas tardé à laisser précipiter quelque peu de bioxyde de manganèse, en même temps qu'elle absorbait une nouvelle dose de chlore, aux dépens de l'atmosphère du flacon; cette double réaction continuait encore au bout d'un mois. Cependant, même après deux mois, le rapport équivalent entre le chlore absorbé successivement et le chlorure manganeux n'avait pas atteint 1 : 55.

On peut se rendre compte de cette réaction lente et limitée, en remarquant que les sels métalliques sont en partie décomposés par l'eau qui les dissout : le chlorure manganeux dissous renferme donc un peu d'oxyde manganeux, susceptible d'être peroxydé par les oxacides du chlore. Mais la formation de l'acide chlorhydrique, corrélative de celles des oxacides du chlore, arrête la réaction à un certain terme, parce que cet hydracide tend à dissoudre en sens inverse le bioxyde de manganèse.

---

(1) Densité, 1,380; chaleur spécifique, 0,645.

4. S'il en est ainsi, la dilution doit accroître la formation du bioxyde de manganèse, car elle accroît la quantité de chlorure manganeux décomposé.

En effet, la solution concentrée du chlorure manganeux saturé de chlore ayant été étendue avec neuf fois son volume d'eau, il s'y est produit un abondant précipité de bioxyde de manganèse, lequel a augmenté pendant un certain temps.

La même chose arrive, si l'on mêle le chlorure manganeux concentré avec dix fois son volume d'eau de chlore. Le rapport était ici $5MnCl : Cl$.

Au bout de deux mois, il restait encore dans la liqueur diluée du chlorure manganeux et du chlore libres, coexistant avec l'acide chlorhydrique formé et avec le bioxyde précipité : ce qui établit l'existence de certains équilibres.

5. *Action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.* — On a pris du bioxyde naturel, lavé avec l'acide chlorhydrique très étendu, puis séché à une douce chaleur. Ce bioxyde se dissout complètement dans l'acide concentré. On en a pesé $0^{gr},100$, que l'on a mis en suspension dans 10^{cc} d'une solution aqueuse renfermant $0^{gr},160$ d'hydracide, c'est-à-dire un léger excès de bioxyde par rapport à l'hydracide. Il s'est produit, à froid, du chlore et une liqueur brune; mais la réaction est demeurée fort incomplète.

A 100°, avec les mêmes matières dans les mêmes proportions, maintenues en contact pendant vingt heures au sein d'un tube scellé, l'action a été plus loin, sans cependant devenir complète. La liqueur, après refroidissement, a régénéré peu à peu du bioxyde de manganèse hydraté, adhérant aux parois, et dont la formation a duré plusieurs jours.

Cette rétrogradation a été plus marquée encore dans un tube, où un léger excès de bioxyde de manganèse anhydre

avait été chauffé à 200°, pendant vingt heures, avec de l'acide chlorhydrique à 3 pour 100.

On voit par là que les limites de l'équilibre qui caractérise ces réactions changent avec la température : ce qui s'explique à la fois par la décomposition croissante du chlorure manganeux sous l'influence de l'eau et par la dissociation croissante des hydrates d'acide chlorhydrique.

6. *Action du chlore sur le chlorure manganeux et l'acide chlorhydrique.* — Une solution concentrée du sel ($MnCl + 11HO$) a été mêlée avec la moitié environ de son volume d'acide concentré (renfermant 30 pour 100 de HCl), et l'on y a dirigé un courant de chlore. La liqueur a bruni aussitôt, mais sans donner lieu à un précipité, même au bout de trois mois. Saturée à refus vers 14°, dans une atmosphère de chlore, elle contenait $5^{gr},9$ de chlore libre par litre.

Les mêmes solutions de chlorure manganeux et d'acide chlorhydrique, ayant été additionnées séparément de dix fois leur volume d'eau, puis mélangées et saturées de chlore vers 14°; un litre du mélange a absorbé $5^{gr},35$ de chlore, sans qu'il y eût d'abord ni coloration ni précipité. Mais au bout de quelques semaines une trace très visible de bioxyde de manganèse, adhérente aux parois du flacon, s'est manifestée.

On voit par là que le bioxyde peut se former dans des liqueurs étendues, même en présence d'un grand excès d'hydracide ($Cl + 3HCl + 2,7MnCl + 370H^2O^2$).

7. Revenons aux solutions concentrées. La solubilité du chlore ($5^{gr},9$ par litre) y est triple des chiffres observés avec le chlorure manganeux pur (2,0); la chaleur dégagée est également beaucoup plus forte. Avec une solution renfermant $MnCl + 11HO$, additionnée des $\frac{2}{5}$ de son volume d'une solution concentrée (30 pour 100 d'hydracide), j'ai trouvé :

Première partie de chlore dissoute, $1^{gr},57$, a dégagé pour $35^{gr},5$ de chlore absorbé	....	Cal +4,6
Deuxième partie de chlore dissoute, $0^{gr},51$, a dégagé pour $35^{gr},5$ de chlore absorbé	....	+3,2
Troisième partie de chlore dissoute, $0^{gr},24$, a dégagé pour $35^{gr},5$ de chlore absorbé	....	+3,3

Le premier chiffre est double de la première quantité de chaleur (+2,2) dégagée par la dissolution du chlore dans le chlorure manganeux. Les absorptions consécutives du chlore produisent des quantités de chaleur plus faibles et fort voisines l'une de l'autre.

Il semble donc, d'après les solubilités aussi bien que d'après les chaleurs dégagées, que la première action du chlore sur le chlorure manganeux mêlé d'acide chlorhydrique concentré produise un composé spécial, lequel ne se forme pas en l'absence de l'hydracide : c'est un véritable *chlorhydrate perchloruré de manganèse,* dérivé sans doute du perchlorure d'hydrogène, signalé dans un Mémoire précédent (ce Volume, p. 463) et tel que

$$HCl^3 + n\,MnCl \quad \text{ou} \quad Mn^2Cl^4 + n\,HCl.$$

8. C'est à ce composé que sont attribuables les circonstances connues de la préparation du chlore, ainsi que les faits que je viens de décrire.

En effet, ce composé étant dissocié, la liqueur renferme toujours du chlore libre, qui se dégage dès que sa proportion surpasse celle qui est déterminée par le degré propre de dissociation du composé.

La dissociation croît avec la température, comme le prouvent les expériences de rétrogradation par refroidissement; mais celles-ci ne sont possibles que parce que le chlore demeure en présence de la liqueur dans des tubes scellés.

Si le chlore est entraîné au dehors, comme il arrive

dans la préparation ordinaire de ce corps simple, non seulement la rétrogradation n'aura pas lieu, mais l'équilibre initial ne pourra subsister, et la décomposition du chlorhydrate perchloruré de manganèse se poursuivra jusqu'à devenir totale.

9. L'influence de la température étant ainsi comprise, il reste à expliquer celle de l'eau, je veux dire la précipitation du bioxyde par la dilution. Cet effet est dû en partie à la séparation partielle du chlorure manganeux en oxyde et acide libres par la dilution, comme il a été dit plus haut; mais il résulte aussi et principalement de la diversité d'état chimique de l'acide chlorhydrique dans les liqueurs concentrées, comparées aux liqueurs étendues. Les liqueurs étendues, en effet, ne renferment guère que des hydrates chlorhydriques saturés d'eau (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 149 à 151), hydrates ayant perdu dès lors une dose d'énergie plus grande que l'hydracide anhydre contenu dans les liqueurs concentrées. La différence est telle, que, s'il ne se produisait pas de phénomène secondaire, le chlore devrait transformer entièrement le chlorure manganeux étendu en bioxyde de manganèse, car

$$\begin{aligned}&\text{MnCl étendu} + 2\,\text{HO} + \text{Cl gaz}\\&\quad = \text{MnO}^2 + 2\,\text{HCl étendu, dégage : } + 3^{\text{Cal}},7.\end{aligned}$$

La réaction générale se passe, en effet, d'après cette équation. Cependant elle ne devient pas totale; mais c'est à cause de la formation du chlorhydrate chloruré de manganèse, signalé plus haut, et du dégagement de chaleur auxiliaire (+ 4,6), qui en est la conséquence.

Ce composé se produit donc d'une manière nécessaire; mais, comme il est dissocié, il ne se forme que jusqu'à une certaine limite, laquelle dépend des proportions relatives des composants et de la température : de là les équilibres signalés plus haut. Voilà ce qui arrive dans les liqueurs étendues.

Au contraire, dans les liqueurs concentrées, renfermant une dose suffisante d'hydracide non saturé d'eau, il ne pourra se produire de bioxyde de manganèse, parce que la réaction de ce corps sur l'hydracide anhydre contenu dans les liqueurs dégage de la chaleur. On aurait, en effet,

$$MnO^2 + 2HCl \text{ gaz} = MnCl \text{ anh.} + Cl \text{ gaz} + 2HO \text{ gaz} : +12^{Cal},9.$$

Cette conclusion s'applique aussi aux dissolutions concentrées d'hydracide, parce que, dans l'état dissous, une portion de l'hydracide n'est pas combinée à l'eau sous forme d'hydrate stable et que cette portion est apte à dégager encore $+10^{Cal}$ à 12^{Cal} environ, comme je l'ai montré ailleurs : quantité capable de compenser et au delà les $+3^{Cal},7$ qui répondent à l'action inverse.

J'ai eu occasion de développer bien des fois et d'expliquer cette opposition entre les réactions des hydracides étendus et celles des hydracides concentrés vis-à-vis des métaux, des sulfures métalliques, des substances réductibles, etc. (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 153, 409, 505, 529, 534, 559, etc.), opposition qui a pour effet le renversement des réactions avec la dilution. La même théorie s'applique en principe à l'attaque du bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique concentré. Cette attaque se produit d'autant plus sûrement qu'elle est facilitée par le concours de la chaleur de formation ($+4^{Cal},6$) du chlorhydrate perchloruré de manganèse, composé dont la formation et la dissociation servent d'intermédiaires au développement du chlore gazeux. J'ajouterai que, dans des expériences toutes récentes (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 765), M. Ditte, le savant professeur de Caen, est arrivé à des conclusions toutes semblables sur l'existence et les réactions d'un chlorhydrate perchloruré de plomb.

On connaît depuis longtemps les chlorhydrates de ce

genre formés par les chlorures d'or et de platine. Je montrerai bientôt que la formation des chlorhydrates de chlorures est une propriété commune à un grand nombre de chlorures métalliques et qu'elle joue un rôle important dans l'explication des réactions élémentaires où ces chlorures interviennent : aussi bien dans la réduction des métaux par l'hydrogène, ou dans la production des métaux par la transformation de certains bichlorures en métal et protochlorures par les acides ou les sels, que dans la production inverse du chlore par la transformation du chlorhydrate de chlorure de manganèse.

ÉTUDE SUR LES MIROIRS MAGIQUES;

PAR M. A. BERTIN.

I. — Introduction.

On a donné le nom de *magiques* à deux espèces de miroirs bien différents. Les premiers, les seuls sur lesquels on trouve des renseignements dans les livres, étaient employés par les sorciers d'autrefois pour lire l'avenir et évoquer les esprits. Transmis par l'antiquité au moyen âge, ils ont eu leur plus grande vogue au XVIe siècle et n'ont disparu qu'à la fin du XVIIe. Maintenant, on ne les retrouve plus qu'en Orient. C'étaient toujours des miroirs métalliques, le plus souvent ornés sur le revers de dessins en relief et d'inscriptions cabalistiques. Il est clair qu'il ne peut pas être question ici de ces objets de la crédulité de nos pères.

Les miroirs qu'on appelle maintenant *magiques* ressemblent aux précédents, en ce sens que ce sont également des miroirs métalliques ornés par derrière de dessins en

relief. Mais, si leurs effets paraissent merveilleux, ils sont certains, et la Science a pu les contrôler et a fini par les expliquer. Les *Annales* contiennent déjà sur ce sujet, dans le cahier de mai 1880, quatre Notes ou Mémoires, à l'aide desquels le lecteur pourrait reconstituer l'histoire et la théorie des *miroirs magiques*. Mais il m'a paru utile de faire ce travail d'ensemble, en y ajoutant l'explication de plusieurs points qui n'ont pas été suffisamment élucidés.

Les miroirs en métal poli sont les premiers dont les hommes ont dû se servir. Les Grecs et les Romains n'en connaissaient pas d'autres; tout au plus ont-ils eu quelques rares miroirs en verre provenant des verreries de Sidon. Mais ils n'ont dû les rechercher qu'à titre de curiosité, car le verre, quand il n'est pas étamé, réfléchit très mal. Nos miroirs étamés ne sont pas autre chose que des miroirs métalliques dont la surface est protégée par une lame de verre. Leur invention date du XIII[e] siècle, et elle a bientôt fait abandonner l'usage des miroirs métalliques, beaucoup plus dispendieux et toujours difficiles à entretenir. Mais il n'en a pas été de même chez les peuples qui s'étaient volontairement tenus à l'écart de la civilisation européenne, tels que les Chinois et les Japonais.

On a fabriqué autrefois en Chine des miroirs remarquables par la beauté de leurs ornements. Ces miroirs anciens sont de très beaux bronzes, fort recherchés des amateurs; mais on ne les trouve plus que chez les marchands de curiosités. Ils sont toujours ronds, sans manche, et se posent sur un pied en bois portant une rainure circulaire qui embrasse le tiers ou le quart du miroir. Quand ils sont portatifs, ils ont au centre du revers un bouton percé d'un trou, dans lequel on passe un cordon de soie pour les porter à la main ou pour les retirer de la boîte dans laquelle on les renferme quand on ne s'en sert pas.

Les miroirs de fabrication récente sont bien moins par-

faits ; souvent même ils n'ont pas d'ornements sur le revers. Tantôt ils ont la même forme que les précédents, tantôt le bouton central est remplacé par une poignée, tantôt enfin on les tient par un petit manche ; ils ressemblent alors aux miroirs japonais (*fig.* 1). On ne trouve pas de ces miroirs

Fig. 1.



chinois modernes dans le commerce de Paris, soit que leur fabrication soit trop imparfaite, soit qu'elle se ralentisse considérablement. Les miroirs en verre se répandent en effet de plus en plus et il y a déjà des parties de la Chine d'où les miroirs métalliques ont complètement disparu.

Il n'en est pas de même au Japon ; l'introduction de nos miroirs en verre n'a pas fait disparaître le miroir national, parce que ce n'est pas seulement un objet de toilette, c'est

aussi un objet religieux. Le *sintisme*, qui est la religion primitive du Japon et qui, malgré l'introduction du *bouddhisme*, est resté celle de l'aristocratie, reconnaît pour principale divinité la déesse du Soleil, dont les empereurs japonais se font gloire de descendre. C'est cette déesse qui a fabriqué le premier miroir métallique; en le remettant au premier empereur, son fils, elle lui a recommandé de le conserver comme une sorte de talisman. Aussi, dans le palais du mikado, la chambre du miroir est-elle soignée avant toutes les autres. Dans les temples sintiques, le seul objet du culte que l'on aperçoive est un miroir renfermé dans sa boîte, celle-ci enveloppée de riches étoffes que les prêtres placent les unes sur les autres à mesure que les premières sont usées. Bref, objet de toilette et objet religieux, le miroir métallique est solidement ancré dans les habitudes nationales, et sa fabrication n'est pas près de disparaître au Japon.

Ces miroirs sont en bronze fondu, de formes et de grandeurs diverses, le plus souvent circulaires et toujours portatifs. L'une des faces est polie et amalgamée; elle est toujours un peu convexe, de sorte que les images qu'elle donne sont rapetissées. L'autre face est plane ou légèrement concave et généralement ornée de figures en relief, venues à la fonte, d'un travail plus ou moins parfait. Ils portent tous un petit manche de métal entouré de bambou, qui sert à les tenir à la main ou à les fixer sur une tige de bambou fendue [1]. Le plus souvent ils se placent sur un petit chevalet, de sorte que la dame japonaise, accroupie sur ses talons devant cette toilette, a le miroir à la hauteur de ses yeux.

Parmi ces miroirs métalliques, quelle que soit leur prove-

---

[1] Cependant je connais des miroirs à bouton semblables aux miroirs chinois, qui ont été achetés au Japon, de même qu'on trouve en Chine des miroirs à manche semblables aux miroirs japonais.

nance, il y en a un très petit nombre qui jouissent d'une propriété singulière. Quoiqu'ils donnent des images ordinaires à la lumière diffuse, si l'on fait tomber sur la surface polie un faisceau de lumière intense, comme par exemple la lumière solaire, et qu'on fasse réfléchir les rayons contre un écran blanc, on voit sur cet écran l'image des ornements qui sont sur la face postérieure. C'est là ce qui caractérise les *miroirs magiques*.

Les Chinois les connaissent depuis longtemps et les appellent *théou-kouang-kien* ou *miroirs qui se laissent pénétrer par la lumière*. C'est ce qui résulte nettement d'un article de l'Encyclopédie chinoise intitulée *Ké-tchi-king-youen* (liv. VI, p. 6), traduit par Stanislas Julien [1] :

« Si l'on reçoit les rayons du Soleil sur la surface polie d'un de ces miroirs, les caractères ou les fleurs en relief qui existent sur le revers se reproduisent fidèlement dans l'image (reflétée) du disque. Chin-Kouo (écrivain qui florissait au milieu du XIe siècle) en parle avec admiration dans ses Mémoires. Le poète Kin-ma les a célébrés en vers; mais, jusqu'au temps des empereurs mongols, aucun auteur n'avait pu expliquer ce phénomène. Ou-tseu-hing, qui vivait sous cette dynastie (entre 1260 et 1341) a eu le premier ce mérite. » Suit l'explication chinoise que nous rappellerons plus tard.

Il n'est pas du tout sûr, cependant, que les Chinois aient jamais su faire les miroirs magiques; il est probable, au contraire, que cela a toujours été chez eux un accident de fabrication. Pour les Japonais, c'est absolument certain, car les miroirs magiques sont inconnus au Japon. Ni le fabricant qui les fait, ni le marchand qui les vend ne se doutent de leurs propriétés.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 999 (séance du 7 juin 1847).

Ce sont les savants de l'Europe qui ont découvert les effets magiques de quelques miroirs japonais. Le premier qu'on ait observé était à Calcutta ; il a été signalé par Prinsep dans le *Journal de la Société asiatique* de 1832. Tout récemment, en 1877, M. Atkinson, professeur à l'Université impériale de Tokio ([1]), a remarqué que les miroirs japonais donnaient souvent des traces de l'effet magique. Cette remarque attira l'attention de MM. Ayrton et Perry, professeurs à l'École des Ingénieurs de la même ville, qui recherchèrent avec activité les miroirs magiques et en trouvèrent 2 ou 3 pour 100, sur plus de cinq cents qu'ils ont essayés.

Je puis heureusement présenter un de ces miroirs au lecteur. M. Ayrton ayant eu la bonté de m'en prêter trois pour ma conférence de l'Observatoire, j'ai fait photographier le meilleur, ainsi que son effet magique, et les deux photographies ont été reproduites par les procédés d'héliogravure de M. H. Garnier. Ce miroir a $0^{m},142$ de diamètre sur $0^{m},001$ d'épaisseur dans les parties minces. La *fig.* 5 de la *Pl. I* montre le revers de ce miroir, et la *fig.* 4 représente, à une autre échelle, son image magique. On voit qu'elle est loin d'être complète, ce qui arrive habituellement dans les miroirs naturellement magiques et ce qui tient surtout à l'imperfection du poli de la surface. A la distance à laquelle elle était projetée, l'image magique était trois fois plus grande que le miroir. Il est nécessaire de remarquer en outre que la *fig.* 4 a été retournée par mégarde, de sorte qu'elle est symétrique de celle du miroir, tandis qu'elle devrait être semblable et semblablement placée, le centre de similitude étant derrière le miroir.

Pour essayer les miroirs, il suffit de les présenter au So-

([1]) Nouveau nom donné à Yedo, capitale du Japon, depuis que le mikado en a fait sa résidence.

leil et de recevoir le faisceau réfléchi sur un écran blanc, à 1^m ou 2^m de distance. Mais la lumière divergente donne de meilleurs effets que la lumière parallèle. Il convient donc de recevoir d'abord le faisceau solaire sur une lentille convergente placée contre le porte-lumière par exemple, et de placer le miroir métallique après le foyer de la lentille, de manière qu'il reçoive une partie du faisceau divergent. Avec la lumière électrique la lentille doit être supprimée, puisque les charbons de la lampe émettent naturellement de la lumière divergente; il en est de même avec la lampe oxyhydrique. Seulement il est convenable de placer devant la source lumineuse un diaphragme qui limite le faisceau divergent à ce qui est nécessaire pour le miroir, afin de laisser la salle dans l'obscurité. On ne peut guère descendre au-dessous de la lumière Drummond pour les projections; cependant j'ai vu des effets magiques qui étaient encore très sensibles à la lumière d'un bec de gaz.

Essayés de cette manière, presque tous les miroirs minces du Japon donnent des traces de l'effet magique, ce qui n'empêche pas les miroirs parfaitement magiques d'être toujours très rares, comme on peut s'en convaincre en comptant leurs apparitions successives.

II. — Histoire des miroirs magiques.

Quoiqu'on manquât absolument de renseignements écrits sur les miroirs magiques, cependant quelques savants, surtout ceux qui avaient beaucoup voyagé, devaient en avoir connaissance. On ne s'expliquerait pas sans cela comment le célèbre de Humboldt a pu avoir, vers 1830, l'idée de faire le voyage de Berlin à Paris pour montrer à ses amis de l'Académie des Sciences un miroir chinois qu'il croyait magique. L'expérience se fit chez Arago, à l'Observatoire; il n'en reste pas de traces dans les Recueils scientifiques, mais on sait qu'elle échoua complètement.

On ne peut donc pas compter le miroir de Humbolt parmi les miroirs magiques qui ont été vus en Europe.

Il en est de même de celui qui a fait l'objet d'un Mémoire de Brewster en 1832 (¹), car ce miroir était à Calcutta et n'en est jamais sorti. Ce miroir, en argent chinois, semblable au métal des télescopes, était rond, de 5 pouces ($0^m,127$) de diamètre ; il portait sur le revers un bouton pour le tenir à la main, et tout autour un cercle en relief avec des ornements dans le style grec. Le disque avait une bordure d'environ $0^m,005$; mais la partie intérieure était beaucoup plus mince. La surface polie était convexe et donnait des images réduites à moitié de la grandeur naturelle. La personne qui l'avait rapporté de Chine affirmait que les miroirs de cette espèce y étaient extrêmement rares. Déjà auparavant un navire hollandais avait apporté à Calcutta un autre miroir magique qui portait sur le revers la figure d'un dragon ; mais celui-ci venait du Japon. Tous deux d'ailleurs sont restés dans l'Inde.

Le premier miroir magique qu'on ait vu en Europe est celui qui a été présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 22 juillet 1844, ainsi que le constatent les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* dans les termes suivants :

« M. Arago met sous les yeux de l'Académie un miroir plan en métal, qui a été rapporté de Chine par M. Arosa et qui offre un phénomène singulier de réflexion. Si l'on expose ce miroir au soleil, et qu'on reçoive sur une face plane la lumière réfléchie, on voit, au milieu de l'image, la reproduction en traits lumineux d'un dessin en relief que présente le dos du miroir (²). »

Cette Note, quoique officielle, pourrait bien ne pas être exacte. Depuis qu'on recommence à parler des miroirs

(¹) *Philosophical Magazine*, t. I, p. 438 ; décembre 1832. — *Annales de Poggendorff*, t. XXVII, p. 485 à 489 ; 1833.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 234.

magiques, M. le contre-amiral Mouchez, directeur de l'Observatoire de Paris, a réclamé la propriété de ce premier miroir magique. Au début de sa carrière, il fit, sur la *Favorite*, un voyage autour du monde, et il se trouvait en Chine, dans les eaux de Nankin, pendant la première guerre des Anglais en 1842. La paix faite, mais non encore signée, l'amiral anglais, qui venait de bombarder Nankin, fut autorisé à visiter cette ville avec son état-major, auquel se joignirent les officiers de la *Favorite*. Ceux-ci se trouvèrent avoir pour cicerone dans la tour de porcelaine un bonze qui leur montra et leur vendit des miroirs magiques, avec d'autres qui ne l'étaient pas. Parmi les personnes qui en achetèrent se trouvaient deux officiers, M. Mouchez, qui réclame le miroir d'Arago, M. Piou, dont le miroir servit aux observations de Person, et enfin M. Arosa, médecin, dont il est question dans la Note de l'Académie. Tous ces miroirs portaient un manche comme les miroirs japonais (*fig.* 1) : cette forme n'avait rien d'extraordinaire, c'était celle de tous les miroirs que l'on voyait entre les mains des dames de la ville. Ils étaient tous légèrement convexes et portaient par derrière des ornements, qui dans le miroir magique de M. Mouchez se réduisaient à deux caractères chinois ([1]).

Le miroir magique présenté à l'Académie en 1844 devait venir de cette expédition; mais était-ce bien celui de M. Mouchez? Pour éclairer ce point d'histoire scientifique, j'ai écrit à l'amiral et voici ce qu'il m'a répondu :

« A l'époque où j'étais en Chine, on y vendait deux sortes de miroirs magiques : les vrais, qui passaient pour être volés dans les pagodes, où ils servaient aux jongleries des prêtres, et les faux, qui étaient beaucoup plus com-

([1]) Nankin est sur le fleuve Bleu, qui se jette dans la mer à Sanghaï, et Sanghaï est le port par lequel se fait le commerce de la Chine avec le Japon. Il serait donc possible que les habitants de Nankin eussent eu beaucoup de miroirs japonais.

muns. Les premiers étaient épais et les caractères avaient un fort relief, $0^m,002$ environ; les autres étaient plus minces et les caractères étaient gravés, avec un acide probablement. Parmi ceux-ci on m'a dit qu'il y en avait de vrais, mais je n'en ai pas vu. Les vrais coûtaient beaucoup plus cher, jusqu'à 8 ou 10 piastres, les autres quelques francs seulement. Arosa, notre troisième médecin, paraît en avoir donné un à Arago. Mais, quand je fus appelé par Arago pour lui montrer les miens et les expérimenter devant lui, je vis que celui qu'il avait était faux. Il me pria alors de lui en laisser un vrai. Il ne me l'a jamais rendu, pas plus que Brongniart, qui me pria aussi de lui prêter ma brique de porcelaine de la tour de Nankin, la seule qui soit venue en Europe, et qui ne me l'a également jamais rendue, sous prétexte qu'elle serait bien mieux au musée de Sèvres, où elle est encore. »

Il est possible qu'Arago ait eu en sa possession deux miroirs magiques, car il en a montré un, au Bureau des Longitudes, qui ne ressemblait pas à celui de M. Mouchez. Les procès-verbaux de cette assemblée n'en font pas mention; mais M. Breguet, le seul survivant des membres du Bureau de cette époque, se rappelle fort bien l'avoir vu. Selon lui il était rond, sans manche, de 1 pouce d'épaisseur, et l'image magique représentait un rameau avec ses feuilles.

Les deux témoignages ne s'accordent que sur un point : c'est que le miroir était épais, tandis que tous les miroirs magiques que nous connaissons maintenant sont minces, et la théorie exige qu'ils le soient en effet. Mais, puisque ce miroir est malheureusement perdu, nous ne devons pas en tenir compte, jusqu'à ce qu'un autre semblable se présente à nos observations.

Trois ans après, en 1847, Stanislas Julien signalait à l'Académie un second miroir magique faisant partie de la collection du marquis de la Grange, membre de l'Académie

des Inscriptions et Belles-Lettres. Voici comment il l'a décrit [1] :

« Ce miroir, dont le revers est en grande partie oxydé, offre quatre grands caractères unis (c'est-à-dire sans relief) et d'un métal plus pâle que le reste du disque. Au centre du miroir se trouvent deux lignes verticales, de cinq petits caractères chacune, dont le sens est : (ligne droite) *image supérieurement vraie et pure ;* (ligne gauche) *par un soleil clair les* (quatre grands) *caractères naissent d'eux-mêmes,* c'est-à-dire apparaissent d'eux-mêmes et se détachent nettement sur l'image du disque poli. »

Dans la même séance, le baron Seguier présenta ce miroir; mais les *Comptes rendus* ne disent pas qu'on ait constaté ses effets magiques [2].

Si la description qu'en a donnée Stanislas Julien est exacte, si les caractères du revers ne sont pas en relief, ce miroir ne doit pas être magique; s'il l'était cependant, ce serait un miroir magique d'une espèce particulière, que nous ne connaissons plus. Il serait donc bien important de le retrouver.

Cette même année 1847 vit encore l'apparition d'un troisième miroir chinois, appartenant à M. Piou, ancien officier de la *Favorite* comme M. Mouchez, et alors retiré à Besançon. C'est ce miroir qui a servi à Person pour les observations qui l'ont conduit à la vraie théorie de ces phénomènes.

Enfin, en 1853, les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* nous font encore connaître un quatrième miroir, toujours chinois, présenté à l'Académie

---

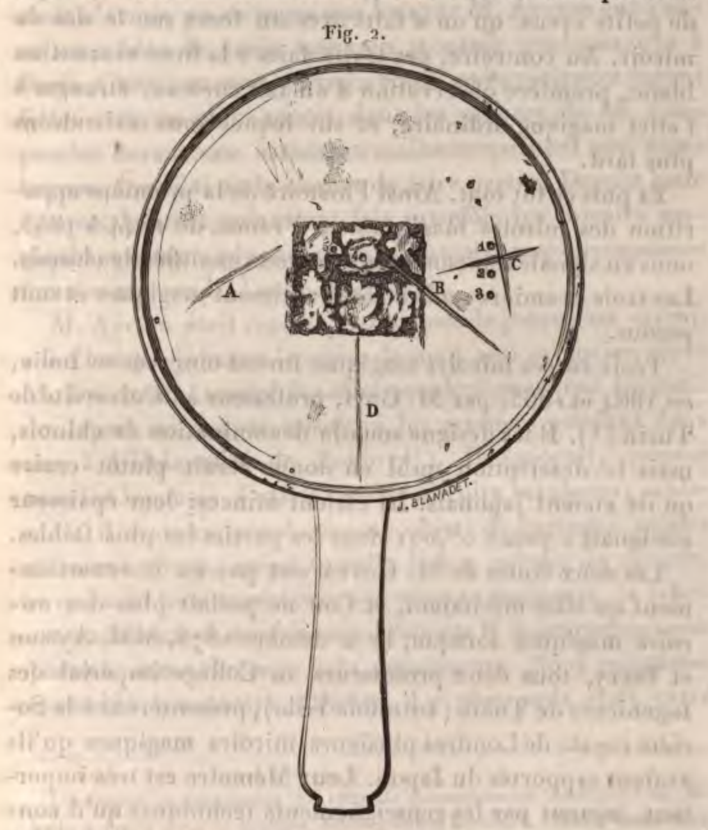
(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIV, p. 999; séance du 7 juin 1847.

(2) *Ibid.,* p. 1001; séance du 7 juin 1847.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIV, p. 1110; séance du 21 juin 1847.

par M. Maillard (¹). Ce miroir est déposé dans le cabinet de Physique du Collège de France, où j'ai pu le voir. Il est en laiton et d'une mauvaise fabrication ; il a $0^{m},001$ d'épaisseur et $0^{m},148$ de diamètre. Comme c'est le seul qui reste

Fig. 2.



des miroirs présentés à l'Académie, j'en donne ici la figure. Au centre, un cartouche rectangulaire de $0^{m},043$ de largeur sur $0^{m},038$ de hauteur, creusé légèrement dans le métal, contient six caractères chinois en relief et très frustes. C'est

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 178; séance du 1er août 1853.

la date de la fabrication, qui correspond à l'année 1586. L'image de ces caractères ne se voit pas dans le faisceau réfléchi, et sous ce rapport le miroir n'est pas magique. Mais les soufflures du métal viennent en noir, ainsi que de petits creux qu'on a faits avec un foret sur le dos du miroir. Au contraire, des traits faits à la lime vinrent en blanc, première observation d'un fait curieux, étranger à l'effet magique ordinaire, et sur lequel nous reviendrons plus tard.

Et puis ce fut tout. Ainsi l'histoire de la première apparition des miroirs magiques en France, de 1844 à 1853, nous en signale seulement quatre, tous qualifiés de chinois. Les trois premiers seuls étaient vraiment magiques et sont perdus.

Trois autres miroirs magiques furent observés en Italie, en 1864 et 1865, par M. Govi, professeur à l'Université de Turin ([1]). Il les désigne sous la dénomination de chinois, mais la description qu'il en donne ferait plutôt croire qu'ils étaient japonais. Ils étaient minces; leur épaisseur atteignait à peine $0^{m},001$ dans les parties les plus faibles.

Les deux Notes de M. Govi n'ont pas eu le retentissement qu'elles méritaient, et l'on ne parlait plus des miroirs magiques lorsque, le 2 octobre 1878, MM. Ayrton et Perry, tous deux professeurs au Collège impérial des Ingénieurs de Tokio (autrefois Yedo), présentèrent à la Société royale de Londres plusieurs miroirs magiques qu'ils avaient rapportés du Japon. Leur Mémoire est très important, surtout par les renseignements techniques qu'il contient sur la fabrication des miroirs japonais ([2]). Il serait injuste de leur reprocher de n'avoir pas tenu compte des travaux faits sur le continent, car il ne faut pas oublier

---

([1]) Les deux Notes de M. Govi sont traduites dans ces *Annales* (mai 1880, t. XX, p. 99 et p. 106).

([2]) Ce Mémoire est traduit dans ces *Annales* (cahier de mai 1880, t. XX, p. 110-142.

qu'ils écrivaient au Japon, privés de toute communication avec la Science européenne.

Leurs miroirs produisaient des effets merveilleux; mais nous n'avons pu en juger que lorsque M. Ayrton eut l'excellente idée de venir nous en montrer quelques-uns à Paris. C'était au mois d'avril 1880. Les expériences furent faites avec un plein succès dans les ateliers de M. Carpentier devant une assistance malheureusement peu nombreuse, dont j'ai eu la chance de faire partie. Depuis cette époque, le bruit qu'avaient fait autrefois les miroirs magiques se ranima plus intense que jamais; une circonstance fortuite me rendit l'écho de ce bruit.

M. Ayrton était reparti depuis peu de jours avec ses miroirs lorsque je reçus la visite de mon ami et ancien élève M. Dybowski, agrégé des sciences physiques, qui revenait du Japon, où il avait enseigné les sciences pendant deux ans à l'Université de Tokio [1]. Il ignorait, comme tous les Japonais, l'existence des miroirs magiques; seulement il avait rapporté, comme objets de curiosité, quatre miroirs anciens, qu'on appelle là-bas *miroirs de temple*, et qui sont bien supérieurs aux miroirs modernes, la fabrication de ceux-ci, écrasée sans doute par la concurrence européenne, étant devenue très défectueuse. Nous essayâmes ensemble ces quatre miroirs. Le plus petit était carré

---

[1] Depuis la révolution de 1869, le gouvernement intelligent du Mikado a fondé dans la capitale deux grandes Écoles, à l'instar des nôtres, et en a confié l'enseignement à des professeurs européens. L'une est sous la dépendance du Ministre des Travaux publics : c'est l'École des Ingénieurs, dont tous les professeurs étaient anglais. L'autre est sous la dépendance du Ministre de l'Instruction publique: c'est l'Université. Elle se divisait en quatre sections, dont une française, qui a compté parmi ses professeurs trois anciens élèves de notre École Normale. Malheureusement les Japonais croient maintenant pouvoir se passer de professeurs étrangers : la section russe et la section allemande sont fermées depuis longtemps, la section française a été fermée au mois de juillet, la section anglaise subsiste seule encore pour quelque temps.

et les trois autres ronds, et parmi ceux-ci, le plus mince, qui était un disque de $0^m,153$ de diamètre et de $0^m,001$ au plus d'épaisseur dans les parties minces, se trouva être légèrement magique. Il est représenté dans la *fig.* 6, *Pl. I.*

C'est ce miroir qui a été le point de départ de toutes mes recherches ultérieures : elles n'ont pu devenir fructueuses que quand elles ont été guidées par une bonne théorie, et c'est ce qu'il faut d'abord rechercher.

III. — Théorie des miroirs magiques.

1° *Théorie chinoise.* — Elle est due à Ou-tseu-hing, cet auteur chinois du XIIIe siècle que nous a révélé Stanislas Julien (1). Suivant lui, « la cause du phénomène provient de l'emploi distinct du cuivre fin et du cuivre grossier. Si sur le revers du miroir on a produit, en le fondant dans un moule, un dragon disposé en cercle, sur la face du disque on grave profondément un dragon exactement semblable. Ensuite, avec du cuivre un peu grossier, on remplit les tailles profondes de la ciselure; puis on incorpore le métal au premier, qui doit être d'une qualité plus pure, en soumettant le miroir à l'action du feu; après quoi l'on plane et l'on dresse la face du miroir, et l'on y étend une légère couche de plomb (amalgame d'étain?).

» Lorsqu'on tourne vers le Soleil le disque poli d'un miroir ainsi préparé et qu'on reflète son image sur un mur, elle présente distinctement des teintes obscures, qui proviennent, les unes des parties les plus pures du cuivre, les autres des parties les plus grossières.

» Ou-tseu-hing, à qui nous devons l'explication qui précède, nous apprend qu'il a vu briser en menus fragments un miroir de ce genre et qu'il a reconnu par lui-même l'exactitude de sa description. »

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 999; 7 juin 1847.

Cette dernière observation de l'auteur chinois peut être juste, car l'introduction d'un métal étranger dans le miroir est possible. Il arrive souvent que, quand le miroir est terminé, il présente des soufflures; l'ouvrier les remplit alors, suivant M. Ayrton, avec des boules de cuivre, ou bien peut-être en arrondissant le trou et le bouchant ensuite avec une goupille qu'il force au marteau. La présence de ces goupilles dans les miroirs japonais n'est pas rare; mais elles sont absolument indépendantes des ornements du revers. Elles peuvent donc justifier l'observation d'Outseu-hing, mais elles n'entrent pour rien dans la cause de l'effet magique.

La théorie chinoise demeure ainsi complètement isolée de l'expérience; elle n'est pas admissible, car, en supposant que l'inégalité des bronzes puisse produire une différence sensible dans leur pouvoir réflecteur, cette différence disparaîtrait sous la couche d'amalgame dont ils sont recouverts.

2° La *théorie de Brewster* n'est pas notablement différente de la théorie chinoise ([1]). Le coulage du bronze grossier est seulement supprimé; c'est le polissage qui, en effaçant la gravure, la rend invisible à la lumière diffuse, tout en laissant au métal des variations de densité et de pouvoir réflecteur qui rendent l'image visible aux rayons du Soleil. Toute cette théorie est censée découler d'observations faites sur un bouton doré. Mais Brewster ne savait pas que les miroirs magiques étaient amalgamés, et l'on peut dire, sans manquer de respect à sa mémoire, qu'il a eu tort de vouloir les expliquer sans en avoir jamais vu.

Cependant une idée de Brewster ne doit pas être rejetée sans qu'on essaye de la vérifier. J'ai donc fait faire une gravure sur cuivre, puis je l'ai fait effacer : mais j'ai trouvé

([1]) *Philosophical Magazine*, t. I, p. 438 (1832), et *Annales de Poggendorff*, t. XXVII, p. 485-489 (1833).

que, quand la gravure ne se voyait plus à la lumière diffuse, on ne la voyait pas non plus dans le rayon réfléchi. Peut-être ai-je mal opéré, peut-être avec des soins extrêmes pourrait-on faire mieux. C'est peut-être ainsi qu'il faudrait expliquer le singulier miroir que cite M. Ayrton d'après un Ouvrage japonais, et qui, au lieu de reproduire par la réflexion du soleil l'image de son revers, montrerait aux spectateurs étonnés l'image d'un saint bouddhiste ([1]).

3° *Théorie de Séguier.* — Dans la séance même où Stanislas Julien lut à l'Académie des Sciences la traduction des passages chinois relatifs aux miroirs métalliques, le baron Seguier, « en cherchant si notre industrie n'offre rien de semblable à ce que les Chinois obtiennent, suivant la méthode traduite, par l'emploi de métal à des degrés d'alliage différents, a trouvé que, dans la confection des cylindres à imprimer les étoffes, il arrive souvent que la trace des dessins frappés au mouton subsiste encore lorsque le cylindre a été réduit de diamètre, en ramenant sur un même plan toutes les parties du cylindre, pour faire disparaître le creux du dessin.

» Un effet analogue se fait aussi remarquer lorsque l'on abat le relief d'une pièce de monnaie ou d'une médaille et que l'on polit le métal. La différence des densités qui subsiste entre les diverses parties différemment comprimées pendant la frappe laisse apercevoir très nettement les contours d'un relief qui n'existe plus.

» Le même effet se produit encore dans les moulages, même du bois. Cette propriété que possède la matière de présenter à l'œil un aspect différent après les changements moléculaires qui résultent d'une compression par-

---

([1]) Mémoire d'Ayrton, p. 120.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIV, p. 1001; 7 juin 1847.

tielle a donné naissance à une industrie qui consiste à convertir en bois moirés et mouchetés des bois unis, en leur faisant subir de simples compressions partielles.

» Mais entre ces opérations industrielles et les curieux effets obtenus par les Chinois il reste toute la différence d'une image visible à tous moments à un dessin qui n'apparaît qu'au milieu des rayons réfléchis sans pouvoir être distingué sur le miroir même pendant leur réflexion; des essais suivant le procédé traduit par M. Julien nous apprendront si tout le prestige ne tient pas à une légère couche d'étamage dont les Chinois recouvrent le travail métallique opéré à la surface de leurs miroirs dits *magiques*, précisément peut-être pour dissimuler à l'œil les dessins que les rayons solaires rendent seuls apparents par la diversité de leur réflexion. »

Il est certain que la compression communique aux corps des propriétés singulières. Ainsi, après avoir effacé le relief d'une médaille, on le voit reparaître quand on chauffe le métal. Ainsi encore, M. Dumas m'a raconté, pour l'avoir vu à la manufacture de Sèvres, que, si l'on imprime son cachet sur le haut d'un cylindre de porcelaine humide, tel qu'il sort du moule, et si l'on coupe ce cylindre en deux, le cachet reparaît par la cuisson sur la seconde moitié du cylindre, où on ne le voyait pas d'abord. Mais ces effets de la chaleur n'ont rien à faire avec la lumière, et Brewster a eu tort d'adopter plus tard l'explication du baron Seguier concurremment avec celle qu'il avait donnée d'abord.

J'ai voulu soumettre aussi cette nouvelle idée à l'épreuve de l'expérience. J'ai fait échopper le relief d'une médaille, qui a été ensuite polie, et, quand le relief a été invisible à la lumière diffuse, j'ai constaté qu'il était également invisible dans le faisceau solaire réfléchi. Du reste, il n'est plus permis de parler de compression à propos des miroirs magiques, maintenant que nous savons d'une ma-

nière certaine qu'ils ne sont ni frappés ni martelés, mais simplement fondus.

4° *Théorie de Person.* — La théorie de Brewster, fort heureusement, n'était pas connue en France lorsqu'on s'y occupait des miroirs magiques, sans quoi le grand nom de son auteur aurait peut-être égaré l'opinion. Le premier physicien français qui ait eu entre les mains un miroir magique en a trouvé immédiatement la véritable explication. Ce physicien était Person, professeur à la Faculté des Sciences de Besançon. Sa Communication à l'Académie arriva peu de jours après celles de Seguier et de Stanislas Julien. La voici tout entière [1] :

« M. Piou, officier de la marine royale, m'ayant confié un miroir magique chinois, j'ai trouvé que les figures du revers étaient visibles dans l'image réfléchie au soleil par la raison que la surface réfléchissante était plane vis-à-vis ces figures et concaves vis-à-vis le reste. Les rayons réfléchis sur les parties convexes divergent et ne donnent qu'une image affaiblie; au contraire, les rayons réfléchis sur les parties planes gardent leur parallélisme et donnent une image dont l'intensité tranche sur le reste.

» J'ai vérifié cette forme de la surface variable d'un point à un autre en la couvrant d'un papier percé d'un trou de $0^{m},01$ environ : si le trou répond à un des reliefs du revers, le faisceau réfléchi reste étroit et intense; ailleurs il donne une image dilatée, qui s'affaiblit rapidement quand la distance augmente.

» On imite cette disposition en soudant une bande étroite de fer-blanc derrière une plaque de daguerréotype à peu près plane et brunie. Si on l'expose au soleil, rien ne décèle d'abord l'épaississement ou relief qui est derrière ; mais, si on la courbe tant soit peu, une ligne lumi-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 1110; 21 juin 1847.

neuse se manifeste dans l'image. Il est facile de s'assurer que cette ligne répond à la bandelette soudée derrière, laquelle, par son épaisseur, s'oppose à la courbure dans certains points de la surface.

» Il est clair que, si les miroirs chinois dont on a parlé dans la séance dernière sont plans, l'explication que je viens de donner ne s'applique pas; mais elle me paraît certaine pour le miroir que j'ai eu à ma disposition. »

Lorsque Person écrivit cette Note pleine de bon sens et de fine observation, il ignorait comment les miroirs magiques étaient fabriqués. Les détails contenus dans le Mémoire de MM. Ayrton et Perry sur la fabrication des miroirs japonais donnent parfaitement raison à la théorie du physicien français (¹):

« Sorti de la fonte sous la forme d'un disque plan, le miroir, avant d'être poli, est d'abord rayé dans tous les sens avec un outil pointu, auquel il offre naturellement plus de résistance dans les parties épaisses que dans les parties minces. Pendant l'opération, le miroir est visiblement concave; le métal plie donc sous l'action de la pression, et, par son élasticité, il revient en arrière et devient convexe dès que la pression cesse; la convexité doit être plus sensible dans les parties minces que dans celles qui correspondent aux reliefs du dessin. Après avoir été rayé, le miroir est poli avec de la pierre à aiguiser, puis avec du charbon de bois. Enfin, il est amalgamé avec une composition d'étain et de mercure. »

Aussi les deux auteurs acceptent-ils pleinement la théorie de Person, qu'ils croyaient de bonne foi avoir imaginée les premiers. Qui pourrait reprocher à deux étrangers écrivant au Japon de n'avoir pas connu notre compatriote, lorsqu'on l'a vu oublié par Biot, membre de l'Académie, quelques années après sa Communication?

(¹) Mémoire d'Ayrton, p. 138 et suiv.

Biot, en effet, a présenté à l'Académie, en 1853, une Note de Maillard, qui reproduisait la théorie de Person sans la citer [1] :

« Le hasard, dit-il, ayant fait tomber entre mes mains un miroir chinois, j'ai remarqué qu'il avait sur sa face concave diverses soufflures provenant de défauts de moulage, et ces soufflures se reflétaient sur l'écran comme les creux du dessin produit lors de la fonte du miroir.... Ayant percé trois trous de foret derrière le miroir, trous plus ou moins creux et qui ont produit, par la pression de l'outil, trois points saillants sur la surface brillante, j'ai reconnu que ces points agissaient dans le rayon réfléchi comme de petits miroirs convexes et produisaient une diffusion des rayons solaires, et par conséquent des taches noires sur l'écran, et cela bien que la saillie produite par le deuxième coup de foret soit à peine sensible à l'œil et que celle du troisième ne le soit pas. »

Sur les indications de Maillard, Lerebours a essayé la fabrication d'un miroir magique. « Cet habile opticien a fait graver derrière un disque de métal argenté deux croissants opposés ; puis, après y avoir collé un carré de papier pour former épaisseur, il a fait poser cette plaque autour, sur un mandrin convexe, et lui a fait donner sa courbure en passant vivement un brunissoir sur le côté brillant. Après le polissage, l'effet attendu s'est produit ; si l'on expose au soleil le miroir en plaqué d'argent, on voit sur l'écran opposé les deux croissants qui se dessinent en noir et les bords du carré de papier qui se dessinent en blanc. »

J'ai pu également observer ce second miroir, qui est un disque de $0^{m},152$ de diamètre, et j'ai constaté l'exactitude des observations précédentes. Seulement je dois remarquer

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 178 ; séance du 1er août 1853.

que les deux croissants gravés par derrière se voient en relief sur la face polie, ce qui ne devrait pas être.

IV. — Confirmation de la théorie de Person. Expériences de M. Govi.

L'explication du phénomène des miroirs magiques donnée par Person soulève tout d'abord une objection; comment se fait-il, se dira-t-on, qu'un miroir qui donne de bonnes images présente des inégalités de surface qui le rendent magique? Mais cette objection tombe devant l'observation attentive des faits. En réalité, il y a très peu de miroirs qui, tout en donnant de bonnes images à la lumière diffuse, réfléchissent régulièrement la lumière solaire.

Les opticiens peuvent fabriquer de pareils miroirs pour les besoins de la Physique et de l'Astronomie; mais ces miroirs exigent un travail long et difficile. Un miroir parfait, présenté au soleil, renvoie sur l'écran un faisceau homogène qui donne lieu à une projection de même intensité partout. Mais une lame de plaqué d'argent donne d'aussi bonnes images à la lumière diffuse, et cependant, si on lui fait réfléchir les rayons du soleil, on aperçoit, dans la projection du faisceau réfléchi sur un écran, tous les coups de marteau que la lame a reçus quand on l'a planée. Les miroirs en verre commun montrent aussi le même phénomène, et l'on peut dire que la plupart de nos miroirs se montrent très irréguliers quand on leur fait réfléchir une lumière vive, comme celle du Soleil. Ce sont en réalité de vrais miroirs magiques; seulement l'image qu'ils réfléchissent est tout à fait irrégulière, tandis que celle des miroirs magiques a la régularité des ornements du revers.

Les irrégularités de la surface étant admises, il faut maintenant prouver que les parties planes apparaîtront brillantes et les parties convexes sombres dans l'image

solaire réfléchie. Il est facile de s'en assurer par l'expérience suivante, imitée de M. Govi (¹) :

Prenons une lentille plan convexe ; usons le milieu de la partie convexe pour y faire une petite surface plane, puis sur la face plane de la lentille collons un petit verre convexe, et argentons le tout. Nous aurons fait ainsi deux miroirs métalliques, le premier convexe avec un cercle plan au milieu, le second plan, avec une partie convexe au milieu. En les présentant successivement au soleil, les images réfléchies nous apparaîtront comme les *fig*. 3 et 4.

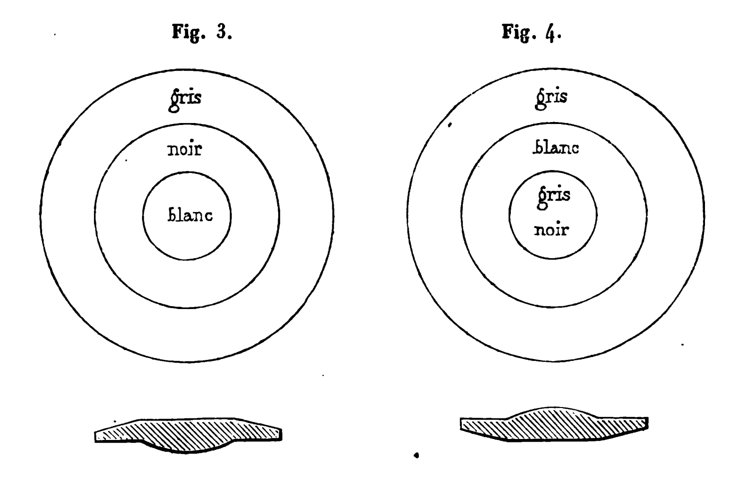


Fig. 3. Fig. 4.

Le miroir convexe avec un plan au milieu donnera la *fig*. 3 : au centre, un cercle brillant réfléchi par le miroir central plan ; autour, un anneau noir, sans lumière, correspondant à l'intervalle sans rayons compris entre le cylindre réfléchi par le miroir plan et le cône creux réfléchi par l'anneau convexe qui entoure le miroir central ; enfin, en dehors, un troisième anneau gris, réfléchi par l'anneau convexe. L'intensité y est visiblement beaucoup plus petite que celle du disque central.

(¹) Première Note de M. Govi, p. 105.

Le miroir plan, avec une partie convexe au milieu, donnera la *fig.* 4 : au centre, un disque qui paraît absolument noir, quoiqu'il ne le soit pas, puisqu'on peut y voir l'ombre d'un corps opaque; autour, un anneau brillant, section du faisceau cylindrique réfléchi par le miroir plan; enfin en dehors, un anneau gris, limite du faisceau divergent réfléchi par le miroir convexe. Si l'on cache le miroir plan, le miroir convexe agit seul et donne un faisceau divergent de teinte uniforme. Si l'on découvre le miroir plan, le disque central apparaît noir, quoiqu'il soit de même teinte que l'anneau extérieur; mais ce n'est qu'un effet de contraste.

La différence d'intensité est ici énorme. Il est donc démontré que, s'il y a à la surface d'un miroir des parties planes et des parties convexes, les premières apparaîtront, dans l'image solaire réfléchie, brillantes sur un fond sombre ou blanches sur un fond gris.

Mais en sera-t-il de même avec un miroir magique, dont les irrégularités sont à peu près invisibles à l'œil nu. D'abord, il n'est pas vrai que ces irrégularités soient absolument invisibles : un œil exercé ne s'y trompe pas ; de plus, cette surface irrégulière forme un véritable objet dont on peut projeter l'image avec une lentille, comme l'a montré M. Govi; mais cette seconde expérience a besoin d'explications plus détaillées que celles que l'on trouve dans la Note du savant italien (¹).

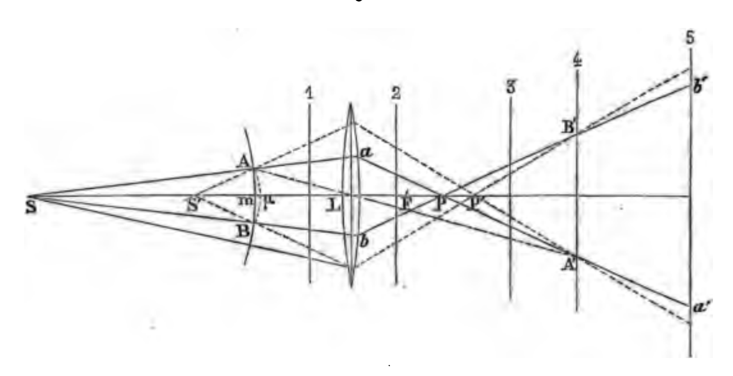
Comment se fera la réflexion sur un miroir légèrement convexe ayant à sa surface des parties plus convexes? Si nous prenons sur ce miroir deux petites aires égales, de courbures différentes, toutes deux réfléchiront, pour une même source, des cônes de lumière d'ouvertures différentes, et donneront sur un écran des aires éclairées de grandeurs différentes; la plus intense sera celle dont le diamètre est

(¹) Deuxième Note de M. Govi, p. 107.

le plus petit. Pour pouvoir comparer ces diamètres, supposons les deux aires égales du miroir superposées en AmB et $A\mu B$ (*fig.* 5).

Considérons la lumière réfléchie par l'aire la moins convexe AmB, recevons le faisceau réfléchi sur une lentille L dont le foyer est en F, et supposons d'abord que la

Fig. 5.



lentille soit à une distance du miroir plus grande que sa longueur focale. On fait tomber sur le miroir AmB de la lumière divergente provenant d'un point qui a pour foyer conjugué dans le miroir le point S. La lumière réfléchie sera donc un cône divergeant du point S; la lentille le transformera en un cône convergent, qui ira couper l'axe en un point P, conjugué du point S; à partir du point P, ce cône redeviendra divergent.

Considérons maintenant une autre surface réfléchissante $A\mu B$, un peu plus convexe que la première, et qui serait mise à sa place. L'image de la source dans ce nouveau miroir sera plus rapprochée du miroir, en S'. Après la réflexion sur le miroir, les rayons divergeront du point S', et après le passage à travers la lentille ils convergeront en P', conjugué de S' et plus éloigné de la lentille que le point P; à partir de P', le cône réfracté redeviendra divergent. Pour

distinguer ces rayons des précédents, nous les avons représentés par des lignes ponctuées. Les deux systèmes de lignes se coupent en A′ et B′, qui sont les conjugués des points A et B dans la lentille.

Si nous recevons la lumière réfléchie sur un écran placé successivement aux points 1, 2, 3, 4, 5, les deux cônes couperont l'écran suivant deux cercles inégaux, et le plus petit aura toujours la plus grande intensité. Il suffit donc, pour reconnaître le sens de l'effet magique, de regarder la position des lignes ponctuées par rapport aux lignes pleines.

Ainsi, sur l'écran n° 1, les lignes ponctuées sont en dehors; donc les portions les plus courbes du miroir réfléchiront le moins de lumière. Les reliefs du dessin, qui correspondent aux parties les moins convexes, apparaîtront donc brillants sur un fond sombre. L'image sera magique et positive; de plus, on voit qu'elle sera droite et qu'elle ira en augmentant quand on éloignera l'écran du miroir.

Sur l'écran n° 2, même résultat; seulement, cette fois, l'image diminue quand on s'éloigne.

Dans le voisinage du foyer, en PP′, le faisceau réfléchi devient tout petit, et l'on n'y distingue rien.

Sur l'écran n° 3, les lignes pleines sont en dehors dans la figure; ce sont donc les parties du miroir les moins convexes, correspondant aux reliefs des ornements, qui sont le moins éclairées. Dans l'image magique, les reliefs des ornements se détachent donc en noir sur un fond brillant : c'est ce que nous appellerons l'*image négative*, et l'on voit qu'elle est renversée et qu'elle grandit quand on s'éloigne.

Elle disparaît quand on est au n° 4, plan conjugué du miroir dans la lentille.

Elle redevient positive, mais renversée, au n° 5.

En résumé, voici par quelles transformations l'image réfléchie par le miroir passe successivement :

1° Si l'écran est *entre le miroir et la lentille*, l'image est magique, *positive et droite* ou semblable au miroir ;

2° Si l'écran est *entre la lentille et son foyer extérieur*, l'image est encore magique, *positive et droite* ;

3° Si l'écran est *au delà du foyer de la lentille*, l'image magique devient *négative et renversée* ;

4° Si l'écran est *au plan conjugué du miroir dans la lentille*, l'image n'est *plus magique* ;

5° Si l'écran est *au delà de ce plan conjugué*, l'image redevient *magique et positive, mais renversée*.

Tel est le système le plus complet des transformations que l'on peut faire subir à l'image magique avec une lentille. Mais il est clair que les effets 4 et 5 feront défaut toutes les fois que l'image du miroir dans la lentille ne sera pas réelle ou toutes les fois que la lentille sera trop rapprochée du miroir. Voici ce qui arrivera dans ce cas :

Entre le miroir et le foyer extérieur de la lentille, ou dans les positions 1 et 2 de l'écran, l'image sera toujours positive et droite ; mais au delà du foyer P′, en 3, 4, 5, etc., elle restera toujours négative et renversée, quelle que soit la distance de l'écran. Elle ne disparaîtra plus que par l'affaiblissement naturel de la lumière, projetée à une distance trop grande.

Tout ce qui précède se comprend aisément si la source lumineuse est réellement un point ; mais la figure deviendrait plus embrouillée s'il fallait considérer les différents points d'une source lumineuse de grande dimension. Les cônes lumineux ne seraient plus nettement séparés et l'effet magique deviendrait confus. C'est ce qui arrive avec le Soleil, qui est une source lumineuse d'un demi-degré d'ouverture. Quand on présente un miroir au soleil, chacun de ses points reçoit en réalité un cône d'un demi-degré d'ouverture, ou bien encore l'image du Soleil dans le miroir est un cercle qui, vu du centre optique du miroir, sous-tend un angle d'un demi-degré, et a par conséquent un

diamètre égal au dixième de la longueur focale du miroir. C'est bien loin d'être un point, comme nous l'avons supposé dans la *fig.* 5, et les deux cônes de lumière qui nous ont servi à expliquer l'effet magique ne seront plus qu'imparfaitement séparés.

Cet inconvénient disparaîtra si nous interposons entre le Soleil et le miroir une lentille convergente à court foyer. Cette lentille donnera à son foyer une image du Soleil dont le diamètre sera le dixième de sa longueur focale. Le miroir placé au delà donnera de ce petit cercle une image amoindrie et qui pourra passer pour un point lumineux. Ainsi s'explique la nécessité de la lumière divergente pour la projection de l'effet magique, nécessité déjà signalée par M. Govi [1] et par M. Ayrton [2], et que nous avons rappelée dans l'Introduction.

J'ai vérifié bien des fois la transformation des images magiques par les lentilles, et je l'ai toujours trouvée d'accord avec la théorie. Comme l'explication repose absolument sur l'existence de courbures inégales dans le miroir magique, la théorie de Person est par cela même démontrée.

Mais la plus étrange et la plus inattendue confirmation de cette théorie réside dans l'effet du chauffage, découvert par M. Govi [3]. Quand on chauffe un miroir par derrière, les parties minces s'échauffent plus rapidement que les parties épaisses, qui correspondent aux reliefs du dessin. Les premières deviennent plus convexes et éparpillent davantage la lumière. L'effet magique se produit alors, si le miroir est susceptible de le donner, et devient plus net dans les miroirs qui sont déjà magiques par eux-mêmes. Cette expérience, qui donne toujours un résultat plus ou moins

---

(1) Notes de M. Govi, p. 107.
(2) Mémoire d'Ayrton, p. 129.
(3) Deuxième Note de M. Govi, p. 108.

parfait avec les miroirs minces, est la plus remarquable de toutes celles qu'on ait jamais faites sur les miroirs magiques.

V. — Production artificielle des miroirs magiques par MM. Bertin et Duboscq.

J'étais occupé à surveiller l'impression du Mémoire de MM. Ayrton et Perry pour les *Annales* lorsque les deux Notes si remarquables de M. Govi me furent apportées par M. Duboscq. Avant de les insérer également dans ce Recueil, je proposai à M. Duboscq de s'associer avec moi pour les vérifier d'abord, et ensuite pour étudier ensemble toute cette question des miroirs magiques. J'avais l'espoir que nous parviendrions à les reproduire, sans être obligés d'aller les chercher au hasard dans l'extrême Orient : tel a été, en effet, le résultat définitif de notre association.

Nous n'avions à cette époque qu'un seul miroir japonais à notre disposition, celui que m'avait prêté M. Dibowski, et il donnait à peine des traces de l'effet magique. Nous l'avons chauffé et nous avons été émerveillés de l'effet produit; notre miroir est devenu tout à fait magique. D'autres miroirs que nous avons eu plus tard entre les mains sont devenus par la chaleur plus ou moins magiques, selon qu'ils étaient plus ou moins minces. Les petits miroirs carrés que l'on trouve dans le commerce japonais de Paris ne sont pas magiques; mais, en y gravant profondément des figures en creux, et en entourant d'un trait profond les reliefs des ornements du revers, tous ces creux apparaissent en noir dans l'image réfléchie, quand on chauffe le miroir.

Ainsi, l'expérience de M. Govi est aussi certaine que merveilleuse : le chauffage des miroirs minces les rend magiques. Mais il n'est pas sans inconvénients. D'une part, il est difficilement bien régulier et les images se trouvent déformées. D'autre part, le miroir subit de graves alté-

rations, le revers se couvre des irisations du bronze chauffé et la face perd bientôt son poli, surtout lorsqu'elle est amalgamée. Quand il a fallu rendre notre miroir japonais, il était dans un piteux état : on l'a réparé, d'abord en nettoyant les ornements du revers avec de l'eau légèrement acidulée, puis en repolissant la face antérieure, qui a été ensuite nickelée, le nickelage donnant un poli plus solide que l'amalgamation.

Il nous parut donc qu'il fallait renoncer à l'emploi de la chaleur et chercher une autre force pour modifier l'état de la surface. Cette force ne pouvait être que la pression ; il était évident que si le miroir était pressé par derrière, soit par une colonne d'eau, soit par de l'air comprimé, il céderait davantage dans les parties minces, qui deviendraient plus convexes, et l'effet magique se produirait. Une seule chose restait à savoir : ne faudrait-il pas des pressions excessives pour déformer un métal résistant? Mais nous n'avions besoin que d'une déformation extrêmement faible, et l'expérience pouvait être tentée.

M. Duboscq construisit donc la boîte à pression qui est représentée dans la *fig.* 6.

Cette boîte est circulaire, du diamètre du miroir ($0^m,153$) et de $0^m,01$ environ de profondeur. Elle est ouverte par devant et on la ferme avec le miroir, qui est serré contre les bords par un anneau de cuivre et un anneau de caoutchouc intermédiaire. Par derrière, la boîte porte un ajutage à robinet, qui est relié, par un tube en caoutchouc, avec la petite pompe à main si répandue dans les laboratoires. Cette pompe est à la fois aspirante et foulante. Si le caoutchouc est attaché au robinet de compression, quelques coups de piston suffisent pour comprimer l'air suffisamment dans la boîte : le miroir devient de plus en plus convexe, le cône de rayons réfléchis s'ouvre de plus en plus, l'image du revers devient de plus en plus nette. Le maximum est obtenu lorsque la pression intérieure est de 2^{atm}. L'image

magique est alors beaucoup plus belle que dans les miroirs magiques naturels.

On aura une idée très juste des phénomènes que je viens de décrire en regardant la *Pl. I*, dont toutes les figures sont des photographies reproduites par les procédés d'héliogravure de M. Garnier. La *fig. 6* est la photographie du

Fig. 6.



revers du miroir qui nous sert habituellement, et qui est une copie du miroir primitif de M. Dibowski. La *fig.* 2 est une photographie de l'image d'un faisceau électrique renvoyé par ce miroir sur un écran; cette image n'est pas magique du tout. On a ensuite comprimé l'air derrière le miroir, l'image s'est dilatée, et sous la pression de 2^{atm}, elle a pris l'aspect de la *fig.* 1, qui est également une photographie.

La boîte à pression peut servir pour tous les miroirs de

$0^m,153$ de diamètre. M. Duboscq en a fait plusieurs avec des dessins variés : quoique aucun d'eux ne donne d'aussi bons effets que le miroir japonais, cependant tous donnent, par la pression, des effets magiques prononcés. J'en citerai notamment un qui porte sur le revers des figures gravées et des lettres en relief : les premières viennent noires et les secondes blanches, comme le veut la théorie. On voit mieux alors que l'image magique est directement semblable au miroir.

Les effets de ces miroirs rendus magiques par la compression sont beaucoup plus parfaits que ceux des miroirs magiques naturels. J'ai entre les mains trois de ces miroirs qui m'ont été prêtés par M. Ayrton. La *fig.* 5 est la photographie du revers de celui qui est le plus magique, et la *fig.* 4 est la photographie de l'image magique qu'il produit par la réflexion de la lumière électrique. (J'ai déjà dit que les deux *fig.* 4 et 5 avaient été gravées par erreur dans des positions symétriques.) On voit que cette image est loin d'être parfaite, ce qui tient surtout à l'imperfection du poli de tous les miroirs japonais. Si, au contraire, on compare les *fig.* 1 et 6, on voit que l'effet magique est beaucoup plus parfait dans nos miroirs rendus artificiellement magiques par la compression.

Mais notre boîte à pression peut encore nous fournir une autre expérience inverse de la précédente. Si l'on change le caoutchouc de place et qu'on l'attache au robinet d'aspiration de la pompe, le jeu du piston fera le vide sous le miroir; sa courbure diminuera, et diminuera plus dans les parties minces que dans les parties épaisses, qui deviendront alors moins réfléchissantes. Le miroir ne deviendra pas concave pour cela; il deviendra seulement moins convexe et la différence de courbure des parties minces et des parties épaisses ne tardera pas à changer de signe. Il en résulte qu'on verra l'image réfléchie diminuer de diamètre, et un nouvel effet magique se produire, dans lequel les

reliefs du dessin apparaîtront en noir sur un fond blanc. Ce sera une image *négative* : sa photographie a été gravée dans la *fig*. 3. Les trois *fig*. 3, 2, 1 ont alors des diamètres qui sont entre eux comme les nombres 7, 9 et 15. Le rapport de leurs dimensions à celles du miroir varie avec la distance à laquelle on projette : dans les circonstances où les photographies ont été prises, les diamètres des *fig*. 6, 3, 2, 1 étaient entre eux comme les nombres 3, 7, 9, 15.

Quoique notre miroir ait $0^m,001$ d'épaisseur dans les parties minces et $0^m,0025$ dans les parties épaisses, on ne saurait croire combien il est sensible aux variations de pression. L'aspiration avec la bouche suffit pour produire l'effet négatif; il est complet quand la pression a diminué de $\frac{1}{10}$ d'atmosphère; il atteint son maximum pour une diminution de pression de $\frac{1}{4}$ d'atmosphère. Au delà, à $\frac{1}{3}$ d'atmosphère par exemple, l'image est déformée.

Une image négative semblable, mais non identique à celle que nous retrouvons ici, avait déjà été observée avec une lentille, d'abord par M. Govi et ensuite par M. Ayrton, et dans ce cas elle était toujours *renversée*. Nous l'obtenons plus simplement par notre procédé, et alors elle est toujours *droite*. Si l'on place une lentille devant le miroir, cette image peut redevenir positive; mais alors elle est renversée, obéissant toujours à la théorie qui a été exposée précédemment.

Je voudrais aller plus loin; je voudrais faire mouler notre miroir pendant qu'il est magique et faire déposer du cuivre dans le moule pour avoir, non pas un miroir, mais une surface magique. Nous avons déjà essayé trois fois : le moulage en plâtre a bien réussi et la surface du plâtre était magique sous l'incidence rasante; mais le dépôt galvanoplastique par trois fois est mal venu. Le problème est posé; mais l'artiste manque pour le résoudre.

Je ne fais aucune difficulté de reconnaître que notre

expérience nous a été inspirée par celle du chauffage des miroirs et qu'elle n'est qu'une modification heureuse de celle de M. Govi. Toutes les deux prouvent d'une manière irréfragable la vérité de la théorie de Person. Mais il est clair qu'elles ne peuvent réussir qu'avec des miroirs minces, et tel est en effet le cas de tous les miroirs magiques essayés. Celui de M. Govi avait une épaisseur de $0^{mm},5$ à 1^{mm} dans les creux du dessin et de $1^{mm},5$ à $2^{mm},5$ dans les reliefs. Dans les trois miroirs que je tiens de M. Ayrton, l'épaisseur est de 1^{mm} dans les creux et de 2^{mm} dans les reliefs. Les nôtres sont dans ce cas. En soupesant un miroir japonais, on peut deviner *a priori* s'il sera magique à un degré quelconque ou s'il ne doit pas l'être, et l'on ne se trompera jamais. Le caractère magique d'un miroir tient à l'impossibilité de le travailler régulièrement quand il est mince.

Si l'on nous montrait un miroir épais qui fût magique, il faudrait expliquer ses effets par d'autres principes. Le premier miroir magique présenté à l'Académie par Arago serait dans ce cas, si l'on s'en rapportait au très petit nombre de personnes qui se rappellent l'avoir vu. Peut-être a-t-on confondu l'épaisseur des bords, qui est souvent très grande, avec l'épaisseur de la partie centrale, qui doit être petite. On ne pourra le savoir que quand on pourra observer de nouveau un miroir magique chinois, et il est bien regrettable que les trois miroirs présentés à l'Académie en 1844 et en 1847 soient perdus : celui qui pourrait les retrouver rendrait à la Science un service signalé.

L'effet magique doit se produire dans tous les miroirs qui peuvent céder à la pression. Nous l'avons aussi essayé sur une lame de verre; mais cette lame était trop épaisse et la pression l'a brisée en mille morceaux. Depuis lors, M. Laurent a été plus heureux. Avec des glaces d'Allemagne, toujours très minces, sur lesquelles il a fait graver des dessins, et qu'il a argentées de l'autre côté, il a obtenu des effets magiques

très prononcés dans un sens ou dans l'autre. La boîte à pression n'est plus alors en communication avec une pompe, mais simplement avec une ampoule de caoutchouc que l'on comprime avec la main ([1]).

VIII. — Effets magiques exceptionnels.

Les effets magiques que nous avons étudiés jusqu'ici sont assujettis à la loi suivante :

Les parties en relief du dessin apparaissent en blanc, dans l'image réfléchie, et les parties creuses viennent en noir.

Mais il y a à cette règle une exception. Si l'on fait derrière le miroir un trait avec un instrument pointu, ce trait est bien en creux derrière le miroir, et cependant il apparaît en blanc dans l'image réfléchie. Il y a là une contradiction apparente avec la règle générale; c'est un cas exceptionnel que j'ai réservé pour la fin, afin de ne pas embrouiller l'exposition générale.

La première observation de ce genre est due à Maillard. Son miroir est représenté dans la *fig.* 2, page 483. Outre les cinq trous de foret, numérotés dans la figure, qui viennent en noir dans l'image réfléchie, Maillard a fait sur le revers trois traits à la lime A, B et C qui est double et en forme de croix, et il a remarqué que ces traits apparaissaient brillants dans le faisceau réfléchi.

Ayant eu l'occasion d'expérimenter sur ce miroir, j'ai constaté l'exactitude des observations de Maillard, excepté pour le trait B, dont je n'ai pas aperçu l'image. Comme le miroir réfléchissait très mal, j'ai dû le faire repolir. Mais, au lieu de le repolir doucement, on a retravaillé la surface, et alors tous les effets magiques ont disparu, ce qui prouve bien qu'ils étaient dus à des inégalités de la

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 21 février 1881, t. XCII, p. 412.

courbure du miroir. Je les ai fait reparaître en creusant légèrement les cinq trous et en passant un outil pointu dans les trois rayures A, B, C. Un nouveau trait léger tracé en D s'est reproduit en une ligne brillante dans l'image réfléchie. En regardant la surface polie du miroir, j'ai remarqué en outre, non sans surprise, que les traits étaient reproduits sur la face polie par des sillons creux visibles à l'œil nu. Cette remarque avait déjà été faite par Maillard.

Voici donc encore un nouvel effet magique : un trait fait avec une pointe derrière un miroir métallique se reproduit en creux sur la face polie et se voit en blanc dans l'image réfléchie.

Cette observation a été reproduite plusieurs fois.

M. Govi a dû la refaire, puisqu'il parle de dessin tracé avec une pointe derrière une lame de plaqué; mais il ne remarque pas que ce dessin en creux apparaît en blanc dans le faisceau réfléchi (¹).

Suivant M. Atkinson, il suffit de faire une raie derrière le miroir avec un canif ou un autre instrument pointu, pour faire apparaître une ligne claire dans la partie correspondante de l'image réfléchie (²).

M. Ayrton a reconnu que le fait était vrai et il en a donné l'explication suivante (³) : « Puisque nous savons, dit-il, d'après le mode de fabrication des miroirs, qu'en faisant des raies sur la face du miroir on la rend convexe et le dos concave, ne pouvons-nous en conclure qu'une raie profonde sur le dos peut rendre le dos convexe et l'autre face concave, ce qui explique le phénomène? »

J'ai de lui un petit miroir rectangulaire de $0^m,12$ de long sur $0^m,06$ de large, qui porte sur le dos un double losange en relief. Il est légèrement cylindrique dans le sens de la

---

(¹) Note de M. Govi, p. 110.
(²) Mémoire d'Ayrton, p. 114.
(³) *Ibid.*, p. 141.

longueur. Son épaisseur est de $1^{mm},5$ dans la partie mince et de $2^{mm},4$ sur le relief; il est magique, et le double losange apparaît brillant dans l'image réfléchie. Le revers porte en outre plusieurs traits faits avec un instrument pointu; celui qui semble le plus profond ne s'aperçoit pas dans l'image réfléchie, mais une croix plus légère au centre du losange apparaît brillante dans cette image, ainsi qu'une sorte de grattage en dehors du relief, qui produit une tache blanche. Il y a en outre, en dehors du relief, une dépression creusée par un acide, sur une profondeur de $0^{mm},2$, et à côté une tache verte provenant également d'un acide; toutes deux se reproduisent en noir dans l'image réfléchie, comme M. Ayrton me l'avait annoncé.

J'avais fait moi-même des observations analogues sur des miroirs japonais de forme rectangulaire achetés à Paris. Ils sont toujours par paires dans une boîte en bois blanc d'une ingénieuse construction : l'un a un manche, l'autre en est dépourvu; ils sont légèrement convexes, et les miens n'étaient pas magiques. Une première boîte contient deux miroirs de $0^{m},130$ de longueur sur $0^{m},105$ de largeur; aucun n'était magique. L'un d'eux est couvert d'écriture japonaise en relief. L'autre, celui qui a un manche, montre sur le revers, d'abord une bordure de fleurs, puis en dedans un cadre dont les bords sont formés par deux lignes parallèles en relief et dans ce cadre cinq gros caractères chinois. Entre ces cinq caractères en relief, j'ai fait graver les quatre lettres B, D, G, P, en même temps qu'on a creusé au burin l'intervalle des deux traits qui forment la bordure du cadre intérieur. Ce cadre et les quatre lettres apparaissent en noir dans l'image rééflchie, surtout quand on chauffe le miroir par derrière. Les épaisseurs du miroir sont alors les suivantes :

	mm
Dans la partie plane	1,4
Relief des caractères chinois....	+ 0,4
Profondeur des lettres gravées..	— 0,3

Une seconde boîte de miroirs semblables, mais plus petits, de $0^{m},105$ de haut sur $0^{m},084$ de large, a donné lieu aux observations suivantes. Le petit miroir à manche était semblable au miroir précédent dans son état primitif. Le miroir n'étant pas magique, on a fait un trait de gravure autour du cadre intérieur et des cinq caractères chinois; ces gravures ont alors apparu en noir dans l'image réfléchie, surtout en chauffant le miroir. Les épaisseurs étaient alors les suivantes :

	mm
Dans la partie plane..........	1,7
Reliefs......................	+0,6
Profondeur des traits.........	−0,8

Sur le revers de ce miroir on a d'abord creusé un trou de foret de $0^{mm},7$ de profondeur, qui apparaît en noir dans l'image réfléchie, puis un trait léger en passant une seule fois une pointe sur le revers du miroir : son image est brillante. Un second trait produit en passant trois fois la pointe donne aussi une image brillante. En repassant trois fois de plus la pointe dans le même trait, la ligne brillante est devenue plus forte, elle s'est élargie au milieu; en même temps il s'est produit un sillon creux sur la face polie. Le trait du revers avait alors $0^{mm},1$ de profondeur. Sur le même revers on a gravé un trait à la main à l'aide d'une échoppe : il a d'abord donné une image blanche. Pour le rendre plus profond, on l'a continué en frappant l'outil à petits coups de marteau : l'image est devenue noire. On voit donc qu'on obtient des effets très divers quand on travaille le revers du miroir.

Le second miroir de la même boîte ne portait pas de figures sur le revers. On y a fait graver cinq losanges, le plus grand au centre et quatre petits sur les bords, le tout entouré d'une bordure rectangulaire. Toutes ces gravures ont donné des images noires dans le faisceau réfléchi sur la

face polie, excepté le grand losange qui avait deux côtés noirs et deux côtés blancs ; les deux premiers sont devenus noirs comme les autres quand on a chauffé le miroir. Une ligne diagonale tracée légèrement sur ce losange a donné un trait brillant dans l'image magique.

J'ai encore fait des essais sur un miroir rond destiné à la boîte à pression, portant au centre une tête égyptienne, entouré d'un anneau en relief; entre cet anneau et le bord se trouve un espace uni de $0^m,031$ de largeur. Dans cet espace, j'ai tracé quatre traits dirigés vers le centre : le premier était gravé profondément, il a donné une image noire ; les trois autres étaient simplement tracés à la pointe, ils donnent des images blanches. J'ai fait tracer au tour, dans cet espace, deux cercles concentriques, l'un profond d'environ $0^m,08$ sur un fond de $0^m,86$ d'épaisseur, l'autre à peine tracé : tous les deux ont donné pour images des cercles brillants, et tous les deux ont produit sur la surface polie des cercles en creux.

Il y a déjà longtemps que la singularité de ces images des traits faits après coup sur le revers des miroirs avait attiré mon attention. Déjà, au commencement de mes recherches, à une époque où je ne savais rien sur les miroirs magiques, j'avais, sur les indications de M. Govi (1), fait tracer derrière un disque de plaqué d'argent des cercles concentriques et un réseau de lignes droites croisées. Quand le disque était plat, l'effet était déjà très sensible ; il a encore augmenté quand on a mis la plaque sur la boîte à pression, et toutes les lignes tracées derrière ont apparu brillantes. Maintenant le disque est resté convexe, et les lignes brillantes apparaissent encore naturellement. L'effet reste le même quand on rend le disque concave par l'aspiration dans la boîte. L'image est brillante dans

(1) Deuxième Note de M. Govi, p. 109.

les deux cas; elle se transforme d'ailleurs à la manière ordinaire quand on place une lentille devant le miroir.

Que conclure de tout ceci? Rien de contradictoire avec la théorie de Person. Mais il faut bien distinguer entre les effets produits par le polissage du miroir lorsqu'il sort de la fonte et ceux que produirait un travail mécanique sur le revers du métal déjà poli. Dans ce dernier cas, il faut encore distinguer entre le travail à l'écoche, qui donne des sillons larges et profonds, et le travail à la pointe, qui donne de simples traits d'une profondeur souvent très faible.

A. Le travail au burin ou à l'échoppe peut produire trois effets différents :

1° Quelquefois, mais rarement, un autre creux sur la face polie, d'où résulte une tache brillante dans l'image réfléchie;

2° Le plus souvent, une simple diminution d'épaisseur du métal, d'où résulte la convexité de la partie correspondante de la face polie, surtout quand elle est chauffée, et par suite la reproduction de la gravure en noir dans l'image réfléchie; cet effet est aussi produit par les soufflures et les taches d'acide;

3° Un renflement apparent de la face polie, lorsque la gravure est trop profonde, d'où résulte dans l'image réfléchie un espace noir qui n'a plus rien de magique.

B. Le travail à la pointe fine produit toujours un effet constant, un trait sur le revers et un sillon creux sur la face polie, sillon qui est souvent visible à l'œil nu. Il en résulte dans l'image réfléchie une reproduction toujours brillante du trait, soit naturellement, soit avec la pression et quel que soit le signe de la pression. On peut donc de cette manière produire un effet magique certain en dessinant avec une pointe sur le revers d'un miroir métallique mince déjà formé.

J'ai voulu montrer tous ces cas particuliers sur un même miroir. J'ai donc fait découper dans une feuille de laiton laminé un disque de laiton qui a été bien poli d'un côté. Il avait $1^{mm},4$ d'épaisseur au centre, et était limité par un rebord plus épais, comme les autres miroirs. Je ne crois pas que ce rebord soit nécessaire. Sur le revers de ce miroir, j'ai fait les opérations suivantes :

1° Avec un compas d'atelier à pointe coupante, j'ai d'abord tracé une rosace à six feuilles. Elle donne une image blanche très nette, par la réflexion de la lumière sur la face polie du miroir.

2° Entre les six feuilles, j'ai fait graver profondément à l'eau-forte six dessins, trois au trait et trois à large surface. A la réflexion, ces dessins donnent des images noires, très prononcées pour les gravures larges, moins nettes pour les figures au trait. Cependant je dois dire que les contours des images sont mal définis dans tous les cas.

3° Sur une première feuille de la rosace, j'ai fait graver, dans l'axe, un trait au burin ; il se reproduit en noir dans l'image réfléchie.

4° Sur la seconde feuille, j'ai fait graver un autre trait à l'échoppe ; il donne également une image noire.

5° Sur la troisième feuille, on a gravé à la pointe sèche un losange, qui a donné une image blanche.

6° Un losange semblable, gravé au burin sur la quatrième feuille, n'a d'abord rien donné ; mais, en le repassant à la pointe sèche, il a donné une image blanche comme précédemment.

7° Sur la cinquième feuille, j'ai creusé plusieurs trous de foret ; ils donnent une ligne de points noirs dans l'image réfléchie.

8° Enfin, sur la sixième et dernière feuille de la rosace, j'ai fait également une ligne de cavités, non plus

au foret, mais à la pointe : leurs images sont des points noirs entourés d'une auréole blanche.

Il est résulté de ce travail un miroir magique d'une espèce particulière, qui nous révèle les effets singuliers de la constitution moléculaire des métaux.

Il faut noter que pas un des traits du revers n'est visible à l'œil nu sur la surface polie, et, par conséquent, ce miroir est magique dans la véritable acception du mot. L'effet magique est toujours produit par les variations de courbure de la face; car, en recevant le faisceau réfléchi sur une lentille, on observe les mêmes variations de l'image qu'avec les miroirs japonais. Seulement l'image magique ne change plus de signe avec la pression. Quand on fixe le miroir sur la boîte à pression, quel que soit le jeu de la pompe, on voit l'image magique changer de grandeur sans changer de caractère.

ÉTUDE DES ABERRATIONS DES PRISMES ET DE LEUR INFLUENCE SUR LES OBSERVATIONS SPECTROSCOPIQUES;

Par M. A. CROVA.

L'étude des raies qui composent le spectre d'une vapeur incandescente et celle des bandes d'absorption produites dans un spectre continu par l'interposition d'un milieu doué d'une absorption élective ont été appliquées dans ces derniers temps à la détermination quantitative d'un grand nombre de composés chimiques colorés; la mesure des intensités relatives des diverses radiations dans les spectres purs provenant de deux sources lumineuses par incandes-

cence peut aussi conduire, comme je l'ai fait voir ([1]), à une évaluation approximative de leurs températures. Pour ces diverses applications, on a construit des spectroscopes dans lesquels deux spectres provenant de deux sources lumineuses différentes sont juxtaposés suivant une ligne de séparation aussi nette que possible, et qui permettent, par l'emploi de diverses méthodes, de faire varier les intensités de deux plages contiguës de même réfrangibilité prises dans les deux spectres et d'évaluer leur rapport.

Ces instruments ont reçu le nom de *spectrophotomètres* et ont été déjà décrits dans un travail précédent ([2]). Je me propose d'étudier ici les conditions que l'on doit chercher à réaliser pour rendre leur emploi aussi précis que possible et pour éviter les causes d'erreur qui affectent plusieurs de ces instruments.

I. — Production d'un spectre pur.

Si l'on projette, au moyen d'une lentille achromatique, l'image d'une fente éclairée, la lentille étant comme d'habitude placée à une distance du prisme égale au double de sa distance focale principale, et si l'on place en arrière de la lentille un prisme dont l'arête est parallèle à la fente et placé au minimum de déviation, on obtient un spectre dans lequel toutes les raies, au lieu d'être rectilignes, sont d'autant plus courbes que la fente est plus longue et la distance focale principale de la lentille plus petite, et tournent leur concavité vers le violet.

Les propriétés géométriques des prismes rendent compte de cette courbure; en effet, la formule qui donne le mini-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 979; 1878.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, 1880.

mum de déviation,

$$n = \frac{\sin \frac{D + A}{2}}{\sin \frac{A}{2}},$$

ne s'applique qu'au cas où les rayons incidents sont contenus dans le plan de la section principale du prisme.

Dans le cas qui nous occupe, il n'en est pas ainsi, et les rayons seuls qui sont dans le plan de la section principale du prisme subissent la déviation D donnée par la formule précédente. Ceux qui émanent d'un point de la fente, tel que l'axe secondaire de la lentille projetante qui passe par ce point fait un angle θ avec l'axe principal passant par le milieu de la fente, subissent une déviation donnée par la formule précédente, dans laquelle, à la place de n, on substituera un nouvel indice, $n_{(\theta)}$, donné, comme l'a démontré M. Cornu [1], par la formule

$$n_{(\theta)} = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1) \operatorname{tang}^2 \theta}.$$

L'angle θ augmentant, la valeur de $n_{(\theta)}$ et par conséquent la déviation D vont en croissant et donnent aux raies du spectre une courbure dont la concavité est dirigée vers le violet et qui sera d'autant plus considérable que l'angle maximum 2θ que font les deux axes secondaires aboutissant aux extrémités de la fente sera plus grand. Nous désignerons l'angle θ sous le nom de *parallaxe du prisme;* c'est l'angle sous lequel un œil placé au milieu de l'arête du prisme (supposé accolé à la lentille projetante) verrait la demi-longueur de la fente.

Il est facile d'atténuer l'inconvénient qui résulte de cette parallaxe en tournant d'abord le prisme au minimum de déviation, après l'avoir placé à une distance de la fente

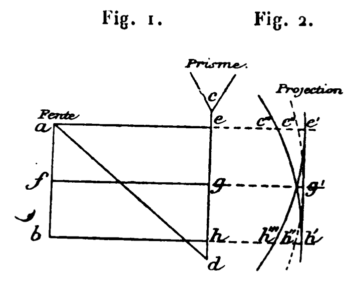
---

[1] *Réfraction à travers un prisme suivant une loi quelconque* (*Annales de l'École Normale*, 2e série, t. I, p. 231; 1872).

un peu inférieure au double de la distance focale de la lentille projetante, qui sera située derrière le prisme, perpendiculairement à l'axe des rayons réfractés, à une distance très faible, telle que la somme des distances de la fente au plan bissecteur de l'angle du prisme et de ce plan au centre optique de la lentille soit égale au double de la distance focale de celle-ci. Si l'on reçoit sur la fente les rayons solaires, on obtient, à cause de la faible valeur du diamètre apparent du Soleil, qui permet de considérer les rayons comme parallèles, un spectre très pur et à raies rigoureusement droites; si au contraire la fente est éclairée par de la lumière soit diffuse, soit émanant d'une source ayant un grand diamètre apparent, la pureté du spectre est diminuée. Comme c'est ce dernier cas qui se présente presque toujours dans les observations spectroscopiques, il est utile d'étudier les dispositions qui permettent d'obtenir dans ces conditions la plus grande pureté possible.

Soit *ab* (*fig.* 1) une fente éclairée par de la lumière diffuse; chacun de ses points, considéré comme source de lumière, envoie dans tous les sens des rayons qui tom-

Fig. 1. Fig. 2.



beront sur le prisme sous des incidences variant de zéro à une valeur maxima qui est le complément de l'angle *adc* que fait avec l'arête du prisme *cd* la droite qui joint l'une des extrémités *d* de cette arête avec l'extrémité opposée *a*

de la fente. Si une lentille placée en arrière du prisme reçoit la totalité des rayons émergents, elle projettera un spectre dont les raies seront formées par la superposition de la raie rectiligne $c'h'$ (*fig.* 2), produite par la réfraction des rayons parallèles ac, fg, bh émanant des divers points de la fente, tombant sur le prisme parallèlement à sa section principale et se réfractant sous l'indice n, avec les raies courbes $c''g'h''$, $c'''h'$, $c'h'''$, ..., qui sont produites, pour les divers points de la fente, par des rayons faisant avec la section principale du prisme des angles variables θ, et se réfractant par conséquent sous les indices $n_{(\theta)}$ correspondant aux valeurs particulières de θ.

L'ensemble de la projection donnera donc, au lieu d'une raie nette, une bande nettement limitée vers sa partie la moins réfrangible, qui correspond à la ligne $c'h'$, plus ou moins vague vers la partie violette, et dont la largeur, minima au centre, est maxima aux extrémités.

En effet, si le prisme est au minimum pour l'indice n, il ne le sera plus pour les divers indices $n_{(\theta)}$ qui feront varier le foyer du prisme, de sorte que, si une raie courbe correspondant à un point déterminé de la fente est à peu près nette en son milieu, elle devient de plus en plus vague vers ses extrémités.

Si la fente, au lieu d'être éclairée par de la lumière diffuse, reçoit les rayons qui émanent d'une source lumineuse dont le diamètre apparent vu de la fente est α, chacun des points de la fente envoie sur le prisme des rayons dont l'incidence varie de zéro à $\frac{\alpha}{2}$; le même raisonnement s'appliquera à ce cas particulier, et les raies seront d'autant plus larges et plus diffuses que α sera plus grand. Avec la lumière solaire, $\frac{\alpha}{2}$ vaut environ 16'; les raies sont alors rectilignes et très nettes, à condition que la lumière tombe directement de la fente sur le prisme, la lentille de pro-

jection étant placée derrière celui-ci. Avec les autres sources lumineuses, telles que la lumière Drummond ou la lumière électrique, on augmentera la netteté de la projection en faisant usage d'une fente très courte et en diaphragmant le prisme par deux écrans noircis, placés sur la face d'incidence, et qui réduisent sa hauteur.

L'expérience vérifie ces conclusions; on peut faire usage dans ce but de la lumière qui émane d'une baguette de verre à base de soude que l'on substitue à la chaux dans la lampe oxyhydrique et qui émet, comme on le sait, une lumière dans laquelle la raie D a une intensité très considérable.

Il est facile de calculer la déformation des raies au moyen des valeurs connues de l'angle θ, de la hauteur de la fente et de la distance focale de la lentille projetante.

Dans ce but, j'ai fait usage d'une fente de $0^m,026$ de hauteur, recevant normalement la lumière solaire, et projetée en vraie grandeur au moyen d'une lentille achromatique de $0^m,250$ de distance focale principale, le prisme étant en arrière de la lentille.

La valeur maxima de θ est donnée par la formule

$$\tang\theta = \frac{13}{250}, \quad \text{d'où} \quad \theta = 2^\circ 59'.$$

L'angle du prisme est de 60°, son indice moyen 1,580; l'indice maximum $n_{(\theta)}$ est donné par la formule

$$n_{(\theta)} = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1)\tang^2\theta} = 1,582.$$

L'angle du prisme étant de 60°, la déviation D est donnée par la formule

$$\sin\left(\frac{D}{2} + 30^\circ\right) = n \sin 30^\circ.$$

Pour $n = 1,580$ (milieu de la fente). . . . . $D = 44^\circ 22'$
Pour $n_{(\theta)} = 1,582$ (extrémités de la fente). . . . . $D' = 44^\circ 34$

Cette dernière déviation est calculée par la formule

$$D = i + i' - A,$$

car elle ne correspond plus à un minimum ; on trouve

$$i = 52^\circ 11', \quad i' = 52^\circ 23'.$$

Les deux déviations correspondant aux extrémités de la fente et à son milieu font donc entre elles un angle de

$$44^\circ 34' - 44^\circ 22' = 0^\circ 12'.$$

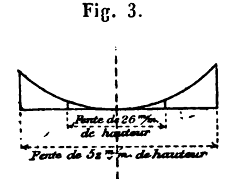
L'arc sous-tendu à une distance égale au double de la distance focale principale, c'est-à-dire à $0^m,500$, sera donc $1^{mm},745$.

On trouve ainsi :

Pour une fente de $0^m,026$ de hauteur, $\theta = 2^\circ 59'$, écart, $1^{mm},74$.
» $0^m,052$ » $\theta' = 5^\circ 57'$, écart, $10^{mm},03$.

La *fig.* 3 représente en demi-grandeur la forme de l'image de la fente ainsi projetée.

Fig. 3.



Dans le cas de la lumière solaire, le prisme étant placé en avant de la lentille, $\theta = 0^\circ 32'$ et l'écart égale $0^{mm},00677$; on voit qu'il est absolument négligeable.

L'expérience vérifie ces conclusions. Il suffit de recevoir les raies du spectre projeté sur un écran sur lequel sont tracées les courbures des raies, calculées comme ci-dessus, et de constater leur coïncidence.

On peut conclure des résultats des calculs précédents :

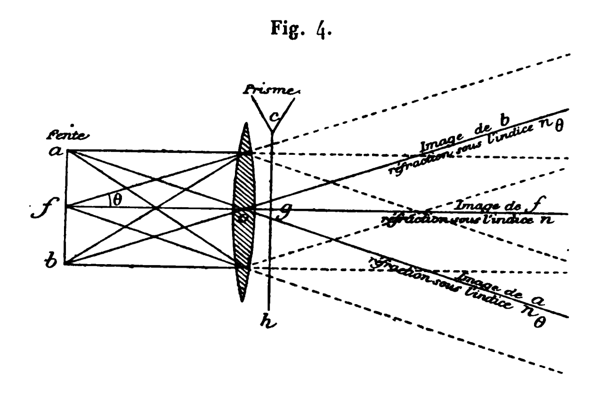
1° Qu'une fente éclairée par la lumière solaire directe donnera un spectre à raies droites ou courbes selon que la lentille projetante sera placée en arrière ou en avant du prisme, mais que, en raison du faible diamètre apparent du Soleil, une fente réduite à une ligne mathématique donnera des images dont la largeur sera $0^{mm},00677$; on augmentera de cette même quantité la largeur de l'image réfractée de la fente par un prisme au minimum de déviation, avec les données numériques ci-dessus.

2° Dans les mêmes circonstances, et avec les mêmes données numériques, la fente étant éclairée par de la lumière diffuse, les raies, nettes sur le bord qui est tourné vers le rouge, seraient affectées sur le bord opposé d'une aberration transversale qui augmenterait leur largeur du milieu aux extrémités, de $1^{mm},74$ pour une fente de $0^{m},026$ de longueur et de $10^{m},03$ si la longueur de la fente est de $0^{m},52$.

Ces mêmes considérations sont entièrement applicables à la théorie des spectroscopes, car l'objectif du collimateur envoie sur le prisme dispersif une infinité de faisceaux parallèles, dont les axes sont les droites qui joignent son centre optique aux divers points de la fente et qui tombent sur le prisme dispersif sous des angles d'incidence qui varient de zéro pour le milieu de la fente à un maximum à ses extrémités (*fig.* 4). Si l'angle θ est très petit, les rayons qui émanent des points a, b, f donnent, après leur réfraction dans la lentille, des faisceaux sensiblement parallèles et qui traversent le prisme, les deux premiers sous l'angle θ et se réfractant sous l'indice $n_{(\theta)}$, et le troisième, f, sous l'indice n, puisqu'il tombe sous l'incidence zéro. Si l'angle θ est très petit, les raies seront simplement un peu curvilignes, par suite de la différence entre n et $n_{(\theta)}$, et leurs extrémités seront un peu vagues, car, si le prisme est au minimum pour le point f (indice n), il n'y est plus

pour les points *a* et *b* (indice $n_{(\theta)}$). Si au contraire θ est très grand, les défauts dont nous venons de parler seront exagérés, et de plus, si le point *f* est au foyer principal du collimateur, *a* et *b* n'y seront plus exactement; les faisceaux qui en émanent seront convergents après leur réfrac-

Fig. 4.



tion dans la lentille, et traverseront le prisme sous des incidences variables en se réfractant sous des indices $n_{(\theta)}$ variables avec ces diverses incidences; le défaut de netteté des raies sera encore aggravé par cette circonstance.

On voit encore qu'il est important que la fente soit au foyer principal de la lentille du collimateur, car, s'il n'en est pas ainsi, les faisceaux qui émanent de chacun de ces points ne sont pas parallèles après l'émergence et se réfractent dans le prisme sous des indices variables, en donnant une image confuse.

On peut facilement vérifier ces déductions de la théorie en faisant usage d'un spectroscope ordinaire à un seul prisme simple. Si, comme cela se présente dans beaucoup de spectroscopes, l'objectif du collimateur a un diamètre relativement trop grand et un foyer assez court, et si les hauteurs de la fente et du prisme sont trop grandes, il sera facile de constater la courbure de la raie D, par exemple, et l'on pourra la dédoubler en faisant usage de

la lumière solaire directe non diffusée. Si au contraire on fait usage de la lumière solaire diffusée par un verre dépoli, le dédoublement devient difficile et la netteté de la raie est diminuée dans sa partie concave, qui va en s'élargissant vers ses extrémités. Enfin, les mêmes résultats seront obtenus en éclairant la fente par la lumière du sodium, obtenue au moyen d'un bec de Bunsen; il faut cependant prendre la précaution de n'employer que très peu de chlorure de sodium pour colorer la flamme, car avec une flamme très chaude et très chargée de sel l'élargissement des raies D, dû à la trop grande densité de la vapeur incandescente, devient tel, que ses bords se dilatent en se diffusant, même avec les meilleurs spectroscopes.

Les considérations précédentes indiquent nettement dans quel sens la construction des spectroscopes doit être modifiée, afin d'obtenir les meilleurs résultats; il faudra donc :

1° Faire usage d'une fente très courte et d'un prisme de faible hauteur;

2° Adopter un collimateur de long foyer et de petit diamètre, afin d'augmenter la netteté des raies, et d'une lunette également de long foyer, afin d'augmenter le grossissement.

Ces conditions ont été adoptées par plusieurs constructeurs, et les indications de la pratique sont confirmées par la théorie. On peut, du reste, améliorer un spectroscope défectueux en diaphragmant la fente et le prisme au moyen de petits écrans à bords rectilignes, en laiton noirci, appliqués à leur surface perpendiculairement à la fente et aux arêtes; ici, comme dans la plupart des instruments d'Optique, la netteté varie en sens inverse de l'éclairement [1].

---

(1) Remarquons toutefois que dans les instruments dont la construction est basée sur les principes de l'Optique physique, dans les télescopes de

II. — Étude de l'aberration cylindrique des prismes.

La comparaison de deux spectres provenant de deux sources lumineuses différentes s'obtient généralement en couvrant la moitié de la fente d'un spectroscope par un petit prisme à réflexion totale, soit rectangle, soit isoscèle, dont les arêtes sont parallèles à la fente; on observe ainsi directement le spectre d'une source lumineuse, auquel se juxtapose le spectre obtenu par réflexion totale que l'on veut comparer au premier.

Cette disposition, suffisante lorsqu'il s'agit seulement de constater des coïncidences de raies dans les deux spectres, ne suffit plus quand il est nécessaire d'obtenir l'égalité d'intensité de plages lumineuses adjacentes de même réfrangibilité dans les deux spectres; ceux-ci, en effet, sont séparés par une bande diffuse qui s'oppose à ce que l'on puisse juger nettement de l'égalité de leurs intensités, et il est nécessaire, comme l'a montré Foucault, que les deux plages à comparer soient séparées par une ligne aussi fine et aussi nette que possible.

M. Glan [1] y arrive en juxtaposant les deux spectres ordinaire et extraordinaire de deux parties de la fente séparées par un intervalle opaque, et réfractés dans des directions opposées par un prisme de Wollaston; mais, par suite de la dispersion spéciale à ces prismes, cette juxtaposition n'a lieu nettement que pour une région très restreinte des deux spectres, et l'on est obligé de les écarter ou de les rapprocher l'un de l'autre par diverses dispositions, pour les amener au contact précis en une région déterminée de deux spectres.

Foucault par exemple, la netteté augmente au contraire avec l'ouverture (*Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault*, p. 264 et 265).

[1] *Annalen der Physik und Chemie*. New Folg. Bd I, p. 353.

Il est facile d'éviter cette complication et d'obtenir la juxtaposition rigoureuse des deux spectres dans toute leur étendue, par un moyen très simple : il suffit, en effet, de faire usage d'un prisme à réflexion totale dont l'arête, très nettement taillée, est *perpendiculaire* à la fente; les deux spectres à comparer sont ainsi séparés par l'image très nette de l'arête du prisme réflecteur, et les observations deviennent faciles dans toute l'étendue du spectre, sans qu'il devienne nécessaire de modifier la position d'aucun des organes de l'appareil.

Mais alors il devient nécessaire de disposer la fente horizontalement, comme je l'ai fait dans mon spectropyromètre (¹), disposition qui peut dans certains cas devenir incommode, à cause de l'obligation où l'on se trouve de mouvoir la lunette dans un plan vertical pour explorer les différentes régions du spectre, et de la difficulté d'éclairer le micromètre. J'indiquerai plus loin une disposition très simple qui permet d'associer une fente verticale à un prisme réflecteur à arête horizontale et de rentrer ainsi dans les conditions habituelles d'observation.

Supposons, pour le moment, la fente horizontale recouverte sur une de ses moitiés par un prisme rectangle dont l'arête, très nettement taillée, la coupe normalement en deux parties égales; recevons sur la demi-fente libre la lumière de l'une des sources, et sur le prisme réflecteur celle que l'on veut comparer à la première.

On observera ainsi deux spectres juxtaposés; mais il pourra arriver qu'en mettant très exactement les raies au point, de manière à obtenir le maximum de netteté, la ligne de séparation des deux spectres reste confuse, et que, réciproquement, si l'on met au point la ligne de séparation des deux spectres, de manière à obtenir une juxtaposition

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 252 (1880); et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XIX, 1880.

rigoureuse, les raies ne soient plus nettes et que le spectre devienne impur.

Cet accident arrive fréquemment avec des prismes mal taillés ou mal orientés, et s'explique facilement si l'on part des lois bien connues de la réfraction.

On déduit aisément du théorème fondamental de Gergonne sur la théorie de la réfraction le théorème de Sturm ([1]), d'après lequel *tous les rayons qui constituent un faisceau réfracté (ou réfléchi) infiniment délié vont rencontrer deux droites infiniment petites contenues dans deux plans rectangulaires*.

Si nous supposons l'objectif du collimateur parfait et tous les points de la fente situés dans le plan focal principal, le pinceau lumineux qui émane d'un point déterminé de la fente émergera de l'objectif en formant un faisceau parfaitement cylindrique; celui-ci, tombant sur un prisme simple ou composé, se réfractera à travers deux ou un plus grand nombre de surfaces, que nous supposerons parfaitement planes, et constituera après ces réfractions un faisceau qui, reçu dans la lunette du spectroscope, donnera généralement deux images *linéaires* du point considéré; ces deux images, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à la section principale du prisme, seront situées à des distances inégales de l'objectif de la lunette, et entre ces deux positions on en trouvera une pour laquelle l'image du point considéré sera un disque plus ou moins net. Dans le cas d'une fente, les deux images considérées contiendront les images nettes, l'une de toutes les lignes parallèles à la fente, des raies spectrales par conséquent, l'autre de toutes les lignes perpendiculaires à la fente, de l'arête du prisme réflecteur par suite, et entre les deux se trouvera une position pour laquelle les images des raies et de l'arête des prismes seront également vagues.

On peut aussi recevoir sur la fente, rendue aussi étroite

([1]) *OEuvres de Verdet*, t. III, p. 177.

que possible, la lumière solaire directe; les grains de poussière adhérents à ses bords donnent lieu à des raies noires longitudinales qui sillonnent la longueur du spectre; on constatera, si le prisme est défectueux ou mal placé, qu'il faudra une mise au point différente dans les diverses régions du spectre pour obtenir des images nettes, soit des raies, soit des lignes longitudinales. Avec des spectroscopes entachés de ce défaut, les observations des raies spectrales se font sans difficulté, puisqu'il sera toujours possible d'en obtenir une image très nette; leurs extrémités seulement seront vagues et généralement effilées, ce qui n'a aucun inconvénient.

Pour les observations spectrophotométriques au contraire, ce défaut est très grave, car, selon la mise au point, ce sera ou la ligne de démarcation des deux spectres ou bien le spectre lui-même qui manquera de netteté. Il peut être dû à l'une des trois causes suivantes :

1° A ce que les faces du prisme ne sont pas planes, mais ont, par suite d'un polissage fait dans de mauvaises conditions, une surface courbe, généralement cylindrique. On constate facilement ce défaut en observant, au moyen de la lunette du spectroscope, l'image réfléchie sur les faces du prisme d'une lame de verre enfumé, sur laquelle on a tracé deux traits rectangulaires très fins; il sera dans ce cas impossible d'obtenir des images également nettes à la fois des deux traits.

2° A une orientation défectueuse du prisme dispersif.

On sait qu'un pinceau lumineux émanant d'un point situé à une distance déterminée d'un prisme donne, après réfraction, une image virtuelle de ce point située à une distance généralement différente de celle du point et donnée par la formule [1]

$$x = d\frac{\cos^2 i' \cos^2 r}{\cos^2 r' \cos^2 i},$$

[1] JAMIN, *Physique*, 3e édition, p. 83.

et qui ne lui est égale que dans le cas de la déviation minimum. Dans ce cas, le prisme n'introduit aucune aberration dans l'image monochromatique d'un objet quelconque placé au foyer principal de la lentille du collimateur. Il est commode de faire usage pour ces vérifications d'une lamelle de glace mince argentée sur laquelle on a tracé, au moyen d'un style très aigu qui enlève la couche d'argent, deux traits rectangulaires dans les angles desquels se trouvent aussi des lignes très fines, de formes diverses, formées de traits parallèles, perpendiculaires ou obliques aux précédents, et de caractères de formes variées. On dispose cette lame à la place de la fente, et on l'éclaire avec la flamme du sodium, à laquelle on donne une intensité assez faible pour qu'elle ne produise pas un élargissement des raies et une diffusion qui nuirait à leur netteté. Si l'on oriente la lame de manière que les traits principaux soient, l'un parallèle, l'autre perpendiculaire à la section principale du prisme dispersif, on obtiendra une image très nette dans toute son étendue des lignes tracées sur la lame, celles qui sont contenues dans la section principale étant simples, et les autres d'autant plus nettement dédoublées que leur direction est plus voisine de la perpendiculaire à la section principale. Pour peu que l'on déplace le prisme de la position du minimum, l'une des images, celle du trait perpendiculaire à la section principale, devient vague, et son dédoublement n'est plus net, tandis que le trait horizontal conserve sa netteté dans toutes les positions du prisme. Pour obtenir les deux raies verticales avec toute leur netteté, il faut faire varier le tirage de la lunette dans le sens indiqué par la discussion de la formule donnée précédemment.

Dans ce cas, le prisme agit, indépendamment de la déviation et de la dispersion qu'il imprime au faisceau lumineux, comme une lentille cylindrique convergente ou divergente, selon le sens dans lequel le prisme a été écarté

du minimum, et dont l'axe est parallèle à l'arête réfringente; il est affecté d'une aberration cylindrique ou d'un *astigmatisme,* que l'on pourra corriger exactement en lui superposant une lentille cylindrique dont l'axe est parallèle à son arête, divergente si l'aberration prismatique agit à la manière d'une lentille cylindrique convergente et réciproquement, et dont le rayon pourra être calculé facilement en partant de la formule précédente.

Dans le cas le plus général, un prisme simple donnera donc lieu à deux aberrations principales :

L'une due à l'inclinaison des faisceaux incidents sur la section principale, qui aura pour effet de courber les raies vers le violet et de les élargir en diminuant leur netteté dans cette même direction.

L'autre due à la non-coïncidence du prisme avec le minimum de déviation, qui altérera la netteté des images dans une direction parallèle à celle de l'arête du prisme.

3° Si l'on fait usage de prismes composés (à vision directe), une troisième cause pourra modifier la netteté suivant les différentes directions ; elle se rattache directement à la précédente. M. Christie ([1]) a démontré que, dans le cas d'une incidence quelconque, les deux faces d'un prisme simple impriment à un faisceau parallèle incident une convergence ou une divergence qui peut être représentée par celle d'une lentille cylindrique dont l'axe est parallèle à l'arête réfringente du prisme, et donne ainsi à l'image de la fente une amplification plus grande ou plus petite que l'unité, qu'il est facile de calculer.

Dans le cas d'un prisme simple, l'amplification cylindrique du prisme total est le quotient du pouvoir amplifiant de la face d'émergence par celui de la face d'incidence; il est égal à l'unité dans le cas du minimum de déviation. Dans les prismes composés, la formule est plus compliquée;

([1]) *Proceedings of the Royal Society,* t. XXVI, numéro 179, p. 8; 1877.

mais, pour que le pouvoir amplifiant soit égal à l'unité, c'est-à-dire pour que le prisme n'introduise dans la formation des images aucune aberration cylindrique, il faudra que, si la réfraction à travers certaines faces donne lieu à des amplifications cylindriques (c'est-à-dire représentées par celles de lentilles cylindriques convergentes de foyers déterminés), d'autres faces donnent, par la réfraction qu'elles produisent, des réductions cylindriques (c'est-à-dire représentées par celles de lentilles cylindriques divergentes) exactement parallèles aux précédentes et telles que le quotient du produit des amplifications par celui des réductions soit égal à l'unité. Ce cas est réalisé, en particulier, lorsque, le nombre des prismes étant impair, celui qui occupe le milieu de la série est traversé sous des angles d'incidence et d'émergence égaux, et que les autres prismes situés symétriquement par paires par rapport au prisme médian sont traversés sous des angles d'incidence et d'émergence respectivement égaux deux à deux dans chaque paire; cette condition suppose la symétrie de la nature et des angles des paires de prismes par rapport au prisme central.

Or cette condition, si elle est satisfaite en ce qui concerne la nature des prismes, c'est-à-dire leurs indices, ne l'est pas toujours en ce qui regarde les angles, et c'est probablement à cette cause que sont dues les aberrations cylindriques que l'on peut observer dans certains prismes à vision directe, et qu'il est facile d'éviter par une taille convenable des diverses parties qui les composent. Du reste, il est à remarquer que, si on les annule pour certains rayons, elles persistent pour des rayons de réfrangibilités très différentes, de sorte qu'aucun prisme n'en est absolument dépourvu, puisque l'incidence à l'entrée, étant la même pour tous les rayons, varie à la sortie avec l'angle d'émergence qui dépend de la longueur d'onde. Dans tous les cas, on pourra les corriger au moyen d'une lentille cylindrique de foyer convenable.

C'est à cette inégalité d'aberration cylindrique produite par la réfraction à l'émergence qu'est due l'inégalité de distance focale des diverses régions du spectre, que l'on observe même avec des lunettes d'un achromatisme aussi parfait que possible, et qui nécessite une variation de mise au point d'un bout à l'autre du spectre.

C'est à la même cause qu'est due l'inégalité de netteté d'un spectre projeté par une lentille achromatique, d'une extrémité à l'autre, et qui ne permet pas d'obtenir une photographie nette des raies dans toute son étendue; on a cherché à y remédier en obliquant l'écran, mais on n'y arrive jamais exactement. Un bon moyen d'arriver exactement à obtenir la même netteté d'un bout à l'autre du spectre sans faire varier le tirage de la lunette consiste dans l'adoption, pour les spectroscopes à un seul prisme, de l'ajustement automatique du collimateur et de la lunette rendus solidaires l'un de l'autre par un système de tiges articulées qui donne le minimum de déviations dans toutes les régions du spectre successivement.

On pourrait aussi les corriger en inclinant convenablement la lentille objective de la lunette du spectroscope par rapport à l'axe de la lunette; on sait en effet que, lorsqu'un faisceau lumineux très étroit traverse obliquement une lentille, convergente par exemple, le faisceau réfracté est affecté d'une aberration cylindrique et donne deux images linéaires, rectangulaires et inégalement éloignées, d'un point lumineux. Dans ce cas, la réfraction se produit comme si le foyer de la lentille était raccourci et si on lui avait superposé une lentille cylindrique dont le foyer varie avec cette obliquité.

Mais l'emploi de cette méthode serait moins satisfaisant que celui qui est basé sur l'adoption d'un système de deux lentilles cylindriques formant un système de foyers variable à volonté; en effet, les deux moitiés de la lentille situées de part et d'autre de l'axe autour duquel on la fait

tourner pour la placer obliquement au faisceau lumineux sont traversées par celui-ci sous des incidences très différentes; il en résulte que le raccourcissement du foyer et les aberrations cylindriques introduites par l'obliquité de la lentille sont inégales pour ses deux moitiés, et l'image donnée par la surface totale de la lentille est affectée de deux aberrations inégales superposées qui la rendent d'autant plus vague que l'obliquité est plus grande, et que l'on ne peut jamais rendre exactement égales à une aberration donnée.

J'ai vérifié les conséquences de la théorie précédente en faisant usage des dispositions expérimentales que j'ai déjà indiquées et en opérant sur un spectroscope à vision directe dont le prisme est affecté d'une aberration cylindrique.

Le tube de la lunette, sur lequel est monté l'oculaire, a été gradué en millimètres, et j'ai mesuré la distance focale des raies et des lignes longitudinales dans trois régions du spectre : les raies D, F et G. Voici les résultats d'une série d'observations concordantes :

Régions du spectre.	D.	F.	G.
	mm	mm	mm
Distances focales des raies spectrales......	206,8	208,1	209,7
Distances focales des lignes longitudinales..	202,5	202,8	203,8
Différences.........	4,3	5,7	5,9

Les différences vont en croissant avec les indices, conformément à la théorie. Si, au lieu de placer la fente au foyer principal du collimateur, on l'en éloigne de plus en plus, de manière à faire tomber sur le prisme un faisceau de plus en plus convergent, les différences mesurées vont en diminuant, ce qu'il était facile de prévoir.

Nous avons déjà dit qu'il est possible de corriger ce défaut en plaçant en arrière du prisme une lentille cylindrique d'un foyer convenable; dans ce cas-ci, le foyer des

lignes longitudinales étant plus court que celui des lignes transversales, il suffira de placer entre le prisme dispersif et la lunette une lentille cylindrique dont l'axe soit parallèle à la direction commune de la fente et de l'arête du prisme; la distance focale des lignes longitudinales ne sera pas altérée, et celle des raies sera diminuée; pour une valeur convenable de la distance focale de la lentille de correction, les deux foyers pourront être amenés à coïncider en un point déterminé du spectre.

Soient F la distance focale principale de l'objectif de la lunette et f celle de la lentille cylindrique de correction; celle-ci donnerait, si elle était seule, une image linéaire verticale des raies située à une distance f, mais qui ne pourra se former, l'objectif de la lunette étant situé derrière elle, à une distance $d < f$; cette image fonctionnera donc, par rapport à l'objectif de la lunette, comme un objet virtuel situé à une distance $f - d$ de son centre optique et produira une image linéaire réelle, dont la distance x, comptée à partir de ce centre, est donnée par la relation

$$-\frac{1}{f-d} + \frac{1}{x} = \frac{1}{F},$$

d'où

$$f = d + \frac{Fx}{F-x}.$$

Faisant, dans cette formule, d'après les données précédentes, $F = 206^{mm},8$ et $x = 202^{mm},5$ pour la raie D, et $d = 0$, on trouve $f = 9^{m},734$.

Pour la raie G on trouverait de même $f_1 = 7^{m},243$.

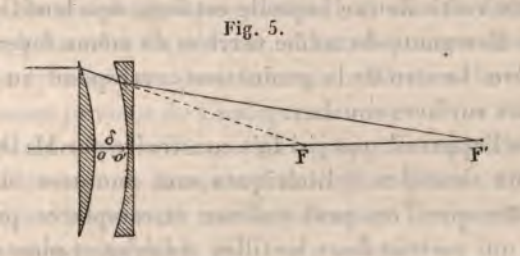
Dans le cas particulier qui nous occupe, et en supposant les deux lentilles au contact, il faudrait donc que la lentille cylindrique de correction eût une distance focale très considérable et variable avec les raies considérées, ce qui paraît au premier abord très difficile à réaliser.

J'ai pu cependant y arriver en substituant à la lentille

cylindrique unique considérée un système de deux lentilles planes cylindriques, l'une convergente, l'autre divergente, exactement de même verre et de même courbure. En les appliquant l'une contre l'autre par leurs faces cylindriques, on obtient une lame à faces parallèles; mais, en les écartant convenablement l'une de l'autre, le système aura une distance focale principale variable avec la distance des deux verres.

Soient (*fig.* 5) o et o' les centres optiques des deux lentilles, $\delta = oo'$ leur distance, $o\mathrm{F} = \mathrm{F}$ la distance focale principale de la lentille convergente et $o'\mathrm{F}' = \mathrm{F}'$ la distance de l'image formée par le système des deux lentilles au centre optique de la lentille divergente. La lentille o', dans le cas des rayons parallèles, est à une distance $\mathrm{F} - d$ du point F, considéré comme un objet virtuel, et en donnera une image réelle en F'. La formule des lentilles divergentes nous donne la relation

Fig. 5.



$$-\frac{1}{\mathrm{F}-\delta}+\frac{1}{\mathrm{F}'}=-\frac{1}{\mathrm{F}},$$

d'où

$$\mathrm{F}'=\mathrm{F}\,\frac{\mathrm{F}-\delta}{\delta}.$$

Pour $d = 0$, $\mathrm{F}' = \infty$; pour $d = \mathrm{F}$, $\mathrm{F}' = 0$.

La distance des deux lentilles croissant de zéro à F, la valeur de F' varie de l'infini à zéro.

Si δ devient plus grand que F, F' devient négatif.

Avec des lentilles cylindriques de 150^{mm} de foyer, il faudrait, pour obtenir une distance focale de 10^{m}, séparer les lentilles par une distance $\delta = 2^{mm},2$; on peut donc obtenir facilement par ce moyen une distance focale variable à volonté et aussi grande qu'on le désirera.

Dans ce but, j'ai fixé la lentille cylindrique convergente sur une monture verticale fixe à laquelle est adapté un banc horizontal en laiton, gradué en millimètres, et le long duquel se meut, au moyen d'un bouton à crémaillère, une monture verticale sur laquelle est fixée une lentille cylindrique divergente de même verre et de même foyer que la première. Le zéro de la graduation correspond au contact des deux surfaces courbes.

Dans l'appareil que j'ai fait construire par M. Duboscq, les deux lentilles cylindriques sont montées sur deux bonnettes que l'on peut enlever et remplacer par deux autres qui portent deux lentilles sphériques plan-concave et plan-convexe de même rayon; on obtient ainsi une lentille sphérique convergente de foyer variable, qui peut être utilisée dans un grand nombre de circonstances, notamment pour obtenir des projections à distance constante avec des amplifications variables.

L'expérience vérifie exactement les formules précédentes; si l'on n'a besoin que d'une faible excursion de la lentille mobile, on peut donner à l'instrument des dimensions très réduites et l'intercaler dans un spectroscope, entre le prisme et la lunette; j'ai pu ainsi, par un réglage convenable de la distance δ, obtenir avec le spectroscope dont j'ai parlé précédemment, et qui est affecté d'une aberration cylindrique assez forte, des images monochromatiques ayant une netteté égale dans toutes les directions.

Si les spectroscopes que l'on adapte aux lunettes ou aux télescopes pour l'observation des protubérances solaires et la mesure de leurs hauteurs étaient affectés d'une aberration cylindrique, on obtiendrait des images monochroma-

tiques des protubérances inégalement nettes dans les divers sens; dans ce cas, si l'on met au foyer les lignes verticales, les dimensions horizontales n'y seront pas exactement, et l'image elle-même sera diffuse vers les extrémités. On conçoit qu'il puisse être facile, par la méthode que je propose, d'obtenir des images monochromatiques ayant la même netteté dans tous les sens, et se prêtant ainsi à des mesures rigoureuses. Il peut donc être utile, avant d'affecter un spectroscope à des observations astronomiques, d'examiner, au moyen du diaphragme argenté substitué à la fente et éclairé par la lumière du sodium, s'il est dépourvu de toute aberration cylindrique; dans le cas contraire, on la corrigerait comme je viens de l'indiquer.

On peut montrer facilement par projection la variation avec l'incidence de la distance focale d'un prisme simple dans le plan d'incidence, tandis qu'aucune action de ce genre ne se produit dans le plan perpendiculaire.

Je prends pour source de lumière un bâton massif de verre à base de soude mis à la place de la chaux dans la lampe oxyhydrique; je place sur le tube de la lanterne de projection un disque de verre noirci sur lequel on a tracé deux traits rectangulaires, l'un vertical, l'autre horizontal, et je projette leur image en vraie grandeur ou légèrement amplifiée au moyen d'une lentille convergente. Un prisme à arêtes verticales placé derrière la lentille reçoit le faisceau réfracté et projette sur un écran l'image prismatique du réticule.

Le prisme étant au minimum, on obtient sur l'écran une image jaune dans laquelle les deux traits en croix sont très nets et d'égale longueur, et des bandes colorées dues aux rayons de réfrangibilités différentes.

On fait tourner le prisme de manière à augmenter l'incidence : la déviation augmente; le trait horizontal conserve sa netteté et s'allonge, tandis que le trait vertical devient confus; il faut éloigner l'écran pour en obtenir

une image nette, mais alors le trait horizontal devient confus.

Si l'on rend l'angle d'incidence inférieur à celui qui correspond au minimum, le trait horizontal reste net et se raccourcit, tandis que le trait vertical devient confus; il faut rapprocher l'écran pour le mettre au point, mais le trait horizontal devient confus.

On peut varier l'expérience en substituant aux deux traits rectangulaires des circonférences concentriques ou d'autres figures tracées sur des lames de verre noircies. Les effets sont très variés, mais se produisent toujours dans le sens de la théorie, Enfin, on peut placer derrière le prisme ou avant la lentille projetante l'appareil à lentilles cylindriques à foyer variable, et rétablir la netteté des deux traits, en dehors du cas du minimum, en faisant varier convenablement la distance des deux lentilles. Toutes ces expériences peuvent être facilement projetées dans un Cours; on peut les montrer aussi avec un prisme à vision directe affecté d'une aberration cylindrique.

III. — Influence de la polarisation elliptique introduite par les prismes réflecteurs; sa correction.

L'application du spectroscope aux appareils photométriques a pour but de comparer entre elles les intensités de deux radiations simples de même réfrangibilité, prises dans deux sources lumineuses de même nature ou de natures différentes. Dans ce cas, la fente du spectroscope est divisée en deux parties égales, sur l'une desquelles on reçoit l'une des lumières à analyser, et dont l'autre est recouverte d'un prisme à réflexion totale qui renvoie dans l'axe de l'instrument la seconde lumière placée latéralement.

Si l'une ou l'autre des deux lumières est polarisée rectilignement par l'interposition d'un prisme de Nicol, on arrive facilement à obtenir l'égalité d'intensité dans une

région déterminée des deux spectres adjacents, par la rotation d'un nicol analyseur qui se meut sur un cercle divisé; dans ce cas, si la lumière polarisée a subi la réflexion totale sur le prisme réflecteur isoscèle ou rectangle placé devant une moitié de la fente, sa polarisation rectiligne devient généralement elliptique par réflexion totale, et la formule $I \cos^2 \alpha$ ne représente plus les variations d'intensité. Le calcul s'appliquerait difficilement à ces mesures, en raison des ellipticités différentes que recevraient les rayons de diverses longueurs d'onde.

Pour une radiation simple d'indice n dans le prisme employé, les deux composantes du polarisé rectiligne réfléchi totalement par le prisme réflecteur, dans les plans principaux, prennent une différence de phase donnée par la formule de Fresnel :

$$\cos 2\pi(\varphi - \varphi') = \frac{1 - (n^2 - 1)\sin^2 i + 2n^2 \sin^4 i}{(n^2 + 1)\sin^2 i - 1}.$$

Ces deux composantes donnent à l'émergence un rayon polarisé elliptiquement.

Pour le verre de Saint-Gobain, d'indice moyen égal à 1,5, on obtient les résultats suivants, donnés par M. Jamin (¹). Sous l'incidence limite $(41°49')$, $2\pi(\varphi - \varphi') = 0$.

L'incidence croissant, la différence de phase augmente, et devient maxima pour $\sin^2 i = \frac{2}{n^2 + 1}$, d'où $i = 55°$ environ, et la différence de marche $= \frac{\lambda}{8}$; l'incidence croissant encore, la différence de marche diminue, et redevient nulle sous l'incidence normale.

On voit donc que les prismes rectangles pour lesquels l'incidence est de 45° donneront une ellipticité moindre que les prismes isoscèles pour lesquels l'incidence est 60°,

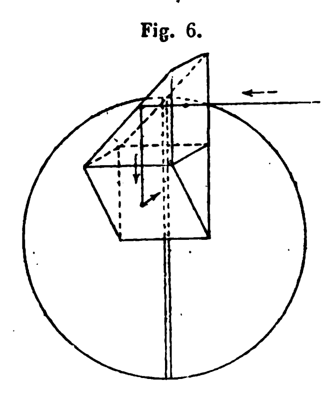
(¹) *Cours de Physique*, t. III, p. 685.

plus rapprochée que la précédente de 55°, qui donnent l'ellipticité maxima.

Or, il existe un moyen très simple de détruire rigoureusement la faible ellipticité acquise par réflexion totale sur l'hypoténuse d'un prisme rectangle.

Disposons, comme nous l'avons dit précédemment, notre prisme rectangle de manière que l'une des faces qui se coupent à angle droit soit en contact avec la fente, qu'elle coupe normalement en deux parties égales; on verra

Fig. 6.



l'image de cette arête sous la forme d'une ligne très fine qui sépare nettement les deux spectres, vus, l'un directement, l'autre par réflexion sur l'hypoténuse du prisme ([1]). Plaçons la fente verticalement; l'arête du prisme réflecteur sera horizontale, ainsi qne la seconde face du prisme, l'hypoténuse étant à 45°; sur cette face horizontale, plaçons un second prisme rectangle de même verre, dont la section principale coupe à angle droit celle du premier (*fig.* 6). Une lumière placée latéralement subira la ré-

([1]) La fente devra tourner son double biseau vers l'intérieur du collimateur, de manière à présenter à l'extérieur une surface plane; des vis de réglage adaptées à la monture du prisme réflecteur permettent de fixer la face qui regarde la fente à une petite fraction de millimètre de celle-ci.

flexion totale sur ce second prisme; réfléchie verticalement de haut en bas, elle tombera sur l'hypoténuse du premier, qui la renverra dans l'axe de l'instrument.

Si les sections principales des deux prismes étaient parallèles, les différences de phase produites par les deux réflexions totales s'ajouteraient; mais, si elles sont rectangulaires, elles se retranchent; en effet, si la vibration parallèle à l'hypoténuse du second a subi par réflexion une certaine avance $2\pi(\varphi - \varphi')$ sur celle qui lui est perpendiculaire, en tombant sur l'hypoténuse du premier, elle lui sera nécessairement perpendiculaire et subira un retard exactement égal si les deux verres sont de même nature; il se produit ici un phénomène identique, par son résultat, à celui de la duplication croisée des lames biréfringentes.

La perte d'intensité par réflexion est nulle, puisque les deux réflexions sont totales; la perte par absorption ne diffère guère de celle que produit un seul prisme, puisqu'elle n'est due qu'à l'accroissement du chemin parcouru dans une masse de verre d'épaisseur double et que l'absorption ainsi produite est extrêmement faible.

On pourrait objecter la perte qui a lieu par réflexion au point de contact des deux prismes superposés, mais on peut l'éviter complètement de la manière suivante.

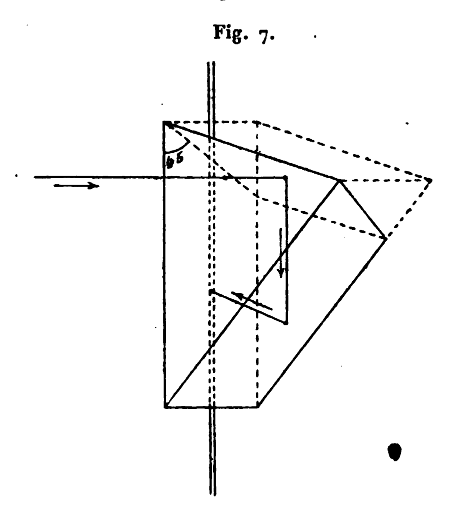
On fera usage d'un seul prisme rectangle, dont l'épaisseur sera suffisante pour couvrir complètement les fentes les plus larges, et l'on abattra, par une section faite à 45°, l'une des arêtes horizontales du prisme (*fig.* 7); on obtiendra ainsi un prisme unique à double réflexion totale, qui permettra de se servir du spectroscope en conservant à la fente sa position verticale et qui présentera les avantages suivants :

1° On annule la polarisation elliptique par réflexion totale.

2° On obtient deux spectres séparés par une ligne très

nette, condition essentielle dans les observations photométriques et très utile pour les observations spectroscopiques ordinaires, car elle permet de constater les coïnci-

Fig. 7.



dences de raies bien mieux qu'avec les prismes ordinaires à réflexion totale.

Si le faisceau incident sur le prisme n'est pas parallélisé par une lentille et s'il ne tombe pas normalement à la surface du prisme réflecteur, la ligne de séparation des deux spectres n'est pas nette; si elle est convergente, l'hypoténuse ne reçoit pas de lumière dans le voisinage de l'arête horizontale, et la ligne de séparation est renforcée par une bande noire; si elle est divergente, il se fait intérieurement des réflexions qui bordent cette ligne d'une bande brillante; il est donc nécessaire de faire usage de lumière parallélisée aussi bien que possible et de la bien centrer. On y arrive facilement par quelques tâtonnements.

Il est utile de faire usage d'un prisme réflecteur dont l'indice soit tel que, sous l'incidence de 45°, on soit très rapproché de l'incidence limite pour laquelle l'ellipticité devient nulle; on évite par ce moyen les faibles résidus

d'ellipticité que l'on conserverait si la taille ou la disposition des prismes n'assurait pas une direction exactement rectangulaire aux deux réflexions totales. Le crown, dont l'indice moyen est 1,5 et pour lequel l'angle limite est 41°49′, satisfait bien à cette condition; le flint serait moins favorable et a de plus l'inconvénient d'être plus altérable à l'air.

L'emploi d'un prisme à deux réflexions totales ou celui de deux prismes superposés à sections droites croisées fait tourner de 90° le plan de polarisation de la lumière incidente; il est facile de voir, en effet, qu'après les deux réflexions rectangulaires l'image d'un objet a tourné de 90°, ainsi que la direction des vibrations. Cette rotation n'offre aucun inconvénient, puisque la polarisation reste plane; il suffit de déplacer de 90° la graduation du nicol analyseur.

Tous ces résultats sont vérifiés par l'expérience. Je me suis servi dans ce but de l'appareil de MM. Jamin et de Senarmont pour l'étude de la polarisation elliptique.

J'ai fait usage de la lumière solaire, soit directe, soit diffusée par un verre dépoli, et rendue à peu près monochromatique par sa transmission par un verre rouge, et de celle du sodium; la lumière incidente, polarisée par le premier nicol tourné à 45°, est reçue sur la lunette, dont le nicol analyseur est tourné à 90° du premier; un compensateur de M. Jamin, dont la section principale est horizontale, est placé devant la lunette et donne une frange noire sous le fil du réticule. Un prisme de crown étant placé sur la plate-forme de manière qu'une des faces de l'angle droit soit normale au rayon incident, le rayon, réfléchi à 90°, donne un déplacement de la frange qui, mesuré au compensateur, correspond à 0,1584 d'une demi-ondulation.

Le prisme est alors déplacé de manière à donner à l'incidence des valeurs croissantes; la différence de marche

augmente et atteint un maximum de 0, 252, au delà duquel elle va en diminuant.

Je substitue au prisme simple deux prismes superposés à sections droites croisées, rigoureusement de même angle et de même indice.

Le compensateur étant enlevé et le nicol analyseur étant à — 45°, l'extinction était complète même avec la lumière solaire directe; les deux prismes étant interposés, et la lunette déplacée pour recevoir le rayon doublement réfléchi, la lumière passe avec son intensité maxima, et l'extinction devient complète quand le nicol analyseur est tourné de — 45° à + 45°. La polarisation s'est donc conservée rectiligne, mais son plan a tourné de 90°, comme nous l'avons déjà dit.

Le compensateur étant rétabli, la lumière reparaît et la frange noire se trouve exactement sous le fil du réticule; l'ellipticité a donc complètement disparu.

Ces expériences confirment donc la théorie précédente et justifient l'emploi du prisme à double réflexion totale pour les mesures spectrophotométriques.

J'ai fait tailler des prismes de ce genre, et leur emploi dans un spectrophotomètre a réalisé les avantages que j'en attendais. Mais il est rigoureusement indispensable que les divers angles de ce prisme aient bien les valeurs que nous avons indiquées; sans cela, les deux réflexions totales ne se faisant pas sous le même angle, le rayon émergent n'est pas polarisé d'une manière rigoureusement rectiligne.

Il est facile de s'assurer si ces conditions sont réalisées. Pour cela, recevons normalement à la face d'incidence un faisceau très étroit de lumière solaire; une partie de la lumière incidente se réfléchit et peut être renvoyée à côté du petit orifice d'où elle émane; mais le rayon qui a pénétré dans le prisme subit à l'émergence une seconde réflexion normale, revient en arrière et émerge par la

face d'incidence. Si les angles du prisme sont bien exacts, ces deux rayons réfléchis, l'un à l'incidence, l'autre à l'émergence, se superposent rigoureusement, et l'on n'observe qu'un rayon réfléchi. Dans le cas contraire, on obtient deux rayons réfléchis : l'un, le plus intense, qui a subi la réflexion normale sur la face d'incidence; l'autre, plus pâle, qui s'est réfléchi sur la face d'émergence. La distance angulaire de ces deux rayons est d'autant plus considérable que le prisme est plus défectueux. Une construction géométrique très simple permet de se rendre compte de ces phénomènes. L'intensité de ces deux rayons réfléchis peut facilement se calculer au moyen des formules de Fresnel.

Celui qui est réfléchi à la face d'incidence a pour intensité $1-\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2=0,040$, en prenant pour unité l'intensité du rayon incident et prenant pour l'indice moyen du crown 1,5.

Celui qui est réfléchi à la face d'émergence a une intensité $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\left[1-\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right]=0,0368$. Il est moins intense que le premier.

Les rayons provenant des réflexions successives s'affaiblissent avec une rapidité telle, que le troisième réfléchi est négligeable. L'intensité totale du faisceau transmis après deux réflexions totales, dans les conditions numériques ci-dessus, est, abstraction faite de l'absorption exercée par le prisme, 0,92 du faisceau incident.

La correction des trois aberrations dont je viens de parler m'a permis de donner plus de précision aux observations spectrophotométriques et de les rendre en même temps plus faciles. Je me propose de décrire prochainement l'instrument que j'ai ainsi modifié et d'exposer ses principales applications.

NOTE SUR LES SULFOCARBONATES, ET EN PARTICULIER SUR LE SULFOCARBONATE DE POTASSIUM;

Par M. VINCENT,
Professeur à l'École Centrale.

Après plusieurs années d'emploi des sulfocarbonates pour la destruction du Phylloxera, les résultats obtenus ayant démontré l'efficacité de ces produits et leur innocuité pour la vigne, j'ai pensé qu'il était intéressant de résumer succinctement les divers procédés mis en œuvre pour leur préparation industrielle, ainsi que les moyens qui permettent d'apprécier leur teneur en sulfure de carbone, et par suite leur valeur comme insecticides.

Le sulfocarbonate de potassium, que M. Dumas a indiqué plus spécialement comme propre à la fois à fournir un insecticide certain contre le Phylloxera (le sulfure de carbone) et un engrais pour la vigne (la potasse), était préparé autrefois, dans les laboratoires, en traitant une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium par le sulfure de carbone. M. Dumas fit voir qu'en chauffant vers 50°, en vase clos, une dissolution aqueuse de monosulfure de potassium avec du sulfure de carbone, la réaction s'effectuait peu à peu jusqu'à complète transformation du sulfure alcalin en sulfocarbonate. C'est ce procédé qui est employé depuis lors pour la préparation industrielle des sulfocarbonates alcalins.

Cette fabrication se divise, comme on le voit d'après ce qui précède, en deux périodes distinctes : 1° la préparation du monosulfure alcalin; 2° le traitement de ce produit par le sulfure de carbone.

La première de ces opérations est la seule qui présente des difficultés sérieuses, et c'est à elle qu'il convient de

faire remonter la mauvaise qualité de certains produits industriels, qui ont été employés faute d'autres, et qui ont donné des résultats soit nuls, soit même funestes à la vigne, dans quelques rares circonstances heureusement.

La préparation du monosulfure de potassium a été faite d'abord par la saturation directe d'une dissolution de potasse caustique par l'hydrogène sulfuré, ce qui donne du sulfhydrate de sulfure de potassium, que l'on transforme en monosulfure par addition d'une quantité de potasse caustique égale à celle traitée. Ce procédé donne un produit d'une très grande pureté, mais il est coûteux, en raison de l'hydrogène sulfuré qu'il nécessite en abondance; il se prête difficilement d'ailleurs à une grande fabrication.

Le second procédé de préparation du monosulfure de potassium consiste à réduire le sulfate de potasse par le charbon. Cette opération présente de grandes difficultés pratiques et ne donne jamais du sulfure pur. On opère à une température élevée, qui détermine la fusion du sulfure alcalin; ce produit attaque alors énergiquement les matériaux qui forment les parois des appareils et se trouve ainsi souillé. En outre, à haute température, les sulfures alcalins s'altèrent avec rapidité en présence de l'air, en donnant des polysulfures et des sulfates.

On doit procéder avec des précautions spéciales pour défourner les produits et ensuite pour les lessiver. Lorsqu'ils sont compactes, l'oxydation est moins rapide; quand ils sont en masses poreuses, elle est très énergique. A des températures plus basses, l'air humide donne naissance à des polysulfures et à de l'hyposulfite qui ne servent en rien à la fabrication du sulfocarbonate de potassium.

Le troisième procédé suivi pour fabriquer le monosulfure de potassium est le procédé barytique, que j'ai fait connaître il y a quatre ans, et qui consiste à réduire le sulfate de baryte naturel par le charbon en vases clos, ce qui

NOTE SUR LES SULFOCARBON...
SUR LE SULFOC...

...n traite, après
... sulfure pulvéru-
...aturée de sulfate de
... on obtient une dissolu-
... très pur et du sulfate
...ation sous pression.
...vec facilité de grandes quan-
... potassium, avec lequel on peut
...bonate de potassium dans un très

Après plu... pour la de... ayant dér... cuité pr... résum... pour... qui... bo...

...mation des dissolutions de sulfure de po-
... sulfocarbonate est facile. On concentre d'abord
... solutions, de façon à les amener à une teneur en
... sulfure, telle qu'elles puissent absorber au moins
... pour 100 de sulfure de carbone; elles sont ensuite aban-
...données au refroidissement dans un vase fermé, puis trai-
...tées par le sulfure de carbone en excès.

La densité d'une dissolution de sulfocarbonate de potassium est d'autant plus faible, pour une même richesse en sulfure de carbone, que le monosulfure de potassium employé à sa préparation était plus pur; on commettrait une erreur grave, toutefois, en se basant sur la densité des dissolutions de sulfocarbonate pour se rendre compte, même approximativement, de leur richesse.

Le traitement de la dissolution concentrée de monosulfure alcalin par le sulfure de carbone s'effectue facilement de la façon suivante. On l'introduit dans un vase clos, en fonte ou en tôle, muni d'un agitateur mécanique, et disposé dans un bain-marie; puis on y ajoute un excès de sulfure de carbone, et l'on ferme l'appareil. L'agitateur est alors mis en mouvement, de façon à émulsionner le sulfure de carbone dans la lessive de monosulfure alcalin; puis on élève peu à peu la température du bain-marie au moyen d'un jet de vapeur. La combinaison s'effectue progressivement, lorsque la température est convenable, avec un

dégagement considérable de chaleur. On modère facilement l'opération au moyen de l'eau du bain-marie dont on peut au besoin abaisser la température.

L'appareil est muni, à sa partie supérieure, d'un tube en relation avec un serpentin fortement refroidi, destiné à condenser les vapeurs de sulfure de carbone dégagées par suite d'une trop forte élévation de température pendant la réaction, ainsi que celles provenant de l'excès de ce produit ajouté à dessein et que l'on fait distiller à la fin de l'opération. Lorsque la saturation est terminée, on arrête l'agitateur, puis on soutire le liquide, qui est abandonné au repos; il laisse ainsi déposer une petite quantité de sulfure de fer provenant de l'attaque des appareils par le sulfure alcalin, et qui se précipite lors de la transformation du sulfure en sulfocarbonate. La liqueur présente alors une belle couleur rouge orangé clair; elle est prête à être expédiée.

La dissolution de sulfocarbonate de potassium à 15 pour 100 de richesse en sulfure de carbone renferme théoriquement 63,2 d'eau et 21,8 de monosulfure de potassium; on y rencontre en outre des chlorures, sulfates, polysulfures et hyposulfites en proportion variable suivant la pureté du monosulfure acalin employé.

Lorsque les sulfocarbonates sont riches en polysulfures, ce qui résulte d'une fabrication défectueuse, ils ont une teinte brune plus ou moins foncée; ils doivent alors avoir une densité considérable pour atteindre la teneur de 15 pour 100 en sulfure de carbone, que réclame la viticulture.

Il y a le plus grand intérêt pour le viticulteur de connaître exactement la teneur en sulfure de carbone du produit qu'il emploie. Les indications du densimètre ne peuvent être utiles que dans le cas d'un produit très bien fabriqué; dans la plupart des cas, il faut recourir à un titrage précis du sulfure de carbone contenu dans le sulfocarbonate. Le procédé le plus rapide et le plus simple pour ce titrage est celui de

MM. Delachanal et Mermet, qui consiste, après avoir chassé le sulfure de carbone de sa combinaison, à le recueillir dans une dissolution alcoolique de potasse, et à évaluer la quantité dissoute ainsi, à l'état de xanthate de potasse, à l'aide d'une liqueur titrée d'iode. Nous pensons utile de rappeler ici sommairement ce procédé.

Dans une fiole à fond plat de 150^{cc} de capacité on introduit 1^{gr} de sulfocarbonate à titrer; on ajoute un excès de solution de sulfate de cuivre, puis on ferme avec un bouchon dans lequel passe un tube deux fois coudé, à angle droit et effilé à son extrémité. On fait rendre l'extrémité effilée au fond d'une éprouvette étroite contenant la solution alcoolique de potasse, puis on fait bouillir pendant quelques minutes; le sulfure de carbone étant dégagé, on enlève rapidement l'appareil pour éviter l'absorption. On verse le xanthate de potasse et les eaux de lavage dans un grand verre à pied, et l'on y ajoute un petit excès d'acide acétique, puis de l'eau d'amidon; avec une burette graduée on détermine le nombre n de centimètres cubes de liqueur titrée d'iode nécessaire pour obtenir la teinte bleue d'iodure d'amidon, ce qui permet de connaître facilement la quantité de sulfure de carbone renfermée dans 1^{gr} de sulfocarbonate.

Le titrage de la liqueur d'iode s'effectue de la façon suivante. Dans un tube, on introduit une solution alcoolique de potasse, on ferme et on tare; puis on ajoute quelques gouttes de sulfure de carbone, et l'on pèse à nouveau : l'augmentation de poids représente la quantité de sulfure de carbone. Dans un verre à pied on verse le liquide et les eaux de lavage, puis un léger excès d'acide tartrique et de l'amidon. A l'aide de la burette graduée on détermine le nombre N de centimètres cubes nécessaires pour la production de la teinte bleue. On voit que 1^{cc} de la liqueur d'iode correspond à un poids de sulfure de carbone représenté par $\frac{P}{N} = Z$.

Dans l'expérience précédente, il suffit donc, pour connaître la richesse en sulfure de carbone du sulfocarbonate essayé, de multiplier par Z le nombre de centimètres cubes de liqueur versée.

Teneur en sulfure de carbone des dissolutions de sulfocarbonate de potassium de diverses densités.

DEGRÉS de Baumé.	DENSITÉS.	SULFOCARBONATE pour 100.	SULFURE de carbone pour 100.	DEGRÉS de Baumé.	DENSITÉS.	SULFOCARBONATE pour 100.	SULFURE de carbone pour 100.
1.....	1,007	1,1	0,45	28....	1,240	32,3	13,80
2.....	1,014	2,1	0,86	29....	1,251	33,6	13,71
3.....	1,022	3,1	1,27	30....	1,262	35,0	14,28
.....	1,029	4,2	1,71	31....	1,273	36,5	14,89
5.....	1,036	5,2	2,12	32....	1,284	37,8	15,42
6.....	1,044	6,3	2,57	33....	1,296	39,2	15,99
7.....	1,052	7,4	3,02	34....	1,308	40,7	16,60
8.....	1,060	8,4	3,43	35....	1,320	42,0	17,13
9.....	1,067	9,6	3,92	36....	1,332	43,5	17,70
10.....	1,075	10,7	4,37	37....	1,345	44,8	18,28
11.....	1,083	11,7	4,77	38....	1,357	46,2	18,85
12.....	1,091	12,8	5,22	39....	1,370	47,5	19,38
13.....	1,100	13,9	5,67	40....	1,383	48,9	19,95
14.....	1,108	15,0	6,12	41....	1,397	50,4	20,56
15.....	1,116	16,1	6,57	42....	1,410	51,8	21,13
16.....	1,125	17,3	7,06	43....	1,424	53,3	21,75
17.....	1,134	18,5	7,55	44....	1,438	54,9	22,40
18.....	1,143	19,6	8,00	45....	1,453	56,4	23,01
19.....	1,152	20,8	8,49	46....	1,468	57,8	23,58
20.....	1,161	22,0	8,98	47....	1,483	59,4	24,23
21.....	1,171	23,2	9,47	48....	1,498	60,8	24,80
22.....	1,180	24,4	9,96	49....	1,514	62,3	25,42
23.....	1,190	25,8	10,53	50....	1,530	63,7	25,99
24.....	1,199	27,1	11,06	51....	1,546	65,1	26,56
25.....	1,209	28,5	11,63	52....	1,563	66,5	27,13
26.....	1,219	29,8	12,16	53....	1,580	68,0	27,74
27.....	1,229	31,1	12,69				

Le Tableau ci-dessus, indiquant la richesse des solutions de sulfocarbonate de potassium pur d'après leur degré

aréométrique et leur densité, peut, mais pour les produits bien fabriqués *seuls,* donner une idée approximative de leur richesse en sulfure de carbone. On peut avoir intérêt à le consulter.

Le procédé d'analyse indiqué plus haut est applicable à tous les sulfocarbonates. Il suffira de le mettre en usage pour ramener à leur juste valeur des produits dont la densité et la coloration peuvent faire illusion aux consommateurs. Ceux-ci ne peuvent oublier que ce qui fait le prix et ce qui détermine l'utilité des sulfocarbonates, c'est le sulfure de carbone.

En vue de diminuer le prix des traitements des vignes phylloxérées, on a fabriqué, à une certaine époque, du sulfocarbonate de sodium, dont l'action est la même comme insecticide. La fabrication du sulfure de sodium ne présente aucune des difficultés que nous avons signalées plus haut comme spéciales à la conversion du sulfate de potasse en sulfure. L'action réductrice du charbon s'opère d'une façon très nette. Les pertes par volatilisation sont nulles. Le prix de ce produit est moindre, à cause de la différence entre le prix des sulfates de potassium et de sodium, et en outre par suite de la différence de leurs équivalents. Mais le sulfocarbonate de sodium n'a d'effet utile que comme insecticide, puisqu'il n'apporte pas l'engrais pour la vigne (la potasse). Le prix du sulfure de carbone qu'il contient se trouve ainsi plus élevé.

Le prix du sulfure de carbone est moindre dans le sulfocarbonate de potassium que dans les autres, la potasse ayant comme engrais une valeur qui diminue le prix du produit toxique.

D'ailleurs, si l'on remarque que les matières nécessaires à la fabrication de 100^{kg} de sulfocarbonate de potassium à 15 pour 100 de sulfure ne représentent guère actuellement que 25^{fr}, on peut affirmer que, quand cette industrie aura pu se développer et diminuer ses frais de fabrication, le prix du sulfocarbonate, qui est aujour-

d'hui de 45^{fr} les 100^{kg}, pourra être notablement abaissé. La viticulture, trouvant alors dans ce produit le sulfure de carbone sous la forme la plus convenable pour le traitement des vignes phylloxérées et à un prix relativement peu élevé, pourra combattre économiquement et énergiquement l'ennemi de nos vignobles.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES CHLORURES MÉTALLIQUES;

PAR M. ALFRED DITTE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Lorsqu'on fait agir sur un chlorure une solution d'acide chlorhydrique, on constate que tous ne se comportent pas de la même manière, et l'on peut rapporter les différents résultats à plusieurs types que nous examinerons successivement :

A. 1° *Bichlorure de mercure.* — Lorsqu'on sature de ce sel, à une température donnée, des dissolutions de plus en plus concentrées de cet acide, on constate que le sel se dissout beaucoup plus que dans l'eau pure; ainsi l'on trouve, à 16° par exemple :

HCl pour 100 d'eau.	HgCl dissous par 100^{gr} de liqueur.
0	6,8
5,6	46,8
10,1	73,7
13,8	87,8
21,6	127,4
31,0	141,9
50,0	148,0
68,0	154,0

Si l'on cherche à construire une courbe figurative de ces résultats en prenant pour abscisses les quantités d'acide chlorhydrique dissoutes dans 100 parties d'eau et pour ordonnées les poids de bichlorure dissous dans 100gr de la liqueur, on voit que les ordonnées croissent d'abord d'une manière très rapide, et, tant que la dissolution ne contient pas plus de 23 d'acide pour 100 d'eau, la courbe se rapproche beaucoup d'une ligne droite inclinée de 75° environ sur l'axe des abscisses; quand la concentration de la liqueur dépasse cette limite, la quantité de chlorure dissous augmente encore à mesure que la quantité d'acide s'accroît, mais avec lenteur, et la seconde partie de la courbe, qui est encore voisine d'une droite, mais moins inclinée sur l'axe des abscisses, coupe la première au point qui correspond à l'abscisse 23. Ce qui se passe à 16° a lieu également à d'autres températures; ainsi l'on trouve :

	HgCl dissous par 100gr de liqueur.	
HCl pour 100 d'eau.	à 0°.	à 44°.
0.........	5,5	11,0
5,6.......	42,4	54,1
10,1.......	67,7	82,5
13,8.......	84,9	112,2
21,6.......	125,6	155,0
34,0.......	129,2	189,0
50,0.......	137,5	220,8

Or, il est aisé de se rendre compte de ce qui se passe dans ces circonstances.

Si, après avoir saturé à froid de bichlorure de mercure une liqueur chlorhydrique renfermant moins de 23 d'acide pour 100 d'eau, on l'échauffe de 15° à 20°, il se dissout de nouveau chlorure, et celui-ci se dépose, par le refroidissement, sous la forme de prismes, ou d'aiguilles blanches et fines selon le degré de concentration de la liqueur que l'on

emploie. Si au contraire on fait passer à 15°, dans une liqueur contenant un excès de bichlorure, un courant d'acide chlorhydrique de manière à l'en saturer, en prenant soin de maintenir dans l'eau froide le vase où l'on opère, pour empêcher la température de s'élever notablement, on obtient, par refroidissement de la dissolution et au bout de quelques heures, de beaux cristaux transparents, incolores, qui peuvent atteindre jusqu'à $0^m,02$ de longueur. Ces cristaux, extraits de la liqueur mère, deviennent rapidement opaques et blancs à la surface; ils perdent de l'acide chlorhydrique et attirent l'humidité de l'air. Sous l'influence de la chaleur, ils fondent, puis perdent, avec une grande rapidité, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, en laissant du bichlorure de mercure pur. Séchés sur de la porcelaine dégourdie dans une atmosphère chargée d'acide chlorhydrique, ils donnent à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
HgCl............	78,97	78,95
HCl.............	5,33	5,32
HO..............	15,70	15,73
	100,00	100,00

ce qui correspond à la formule 4HgCl, HCl, 12HO. Ce composé, traité par l'eau, se décompose et donne de l'acide chlorhydrique et du chlorure de mercure.

Quand sur du bichlorure de mercure pulvérisé on verse une solution concentrée d'acide chlorhydrique, le chlorure se prend presque immédiatement en une masse compacte; si l'on agite, la température s'élève beaucoup, de 10° environ, en même temps que de l'acide chlorhydrique se dégage. Si l'on sature alors la liqueur d'acide en présence d'un léger excès de matière non dissoute, et qu'on l'abandonne dans un endroit frais, on y trouve, au bout de vingt-quatre

heures, de longues aiguilles transparentes de la combinaison $4HgCl, HCl, 12HO$.

Ce composé n'est du reste pas le seul qui puisse prendre naissance par l'union de l'acide chlorhydrique et du chlorure considéré. Si l'on prend une dissolution de bichlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique, et qu'après l'avoir refroidie à — 10° on la fasse traverser par un courant de ce gaz, on obtient aisément un dépôt de cristaux confus; mais, si l'on a eu le soin de dissoudre assez peu de chlorure pour que la cristallisation n'ait lieu que vers — 15°, on voit se produire de petits cristaux très nets. Il est facile de les purifier de l'eau mère qui les mouille, en les déposant sur une plaque de porcelaine dégourdie, à l'abri de l'humidité de l'air et à une température inférieure à — 5°. Ils sont blancs, brillants, transparents; ils fondent vers — 2° et se décomposent; leur composition conduit à la formule $HgCl, HCl, 7HO$, comme le montrent les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
HgCl	57,60	57,65
HCl	15,51	15,54
HO	26,88	26,81
	100,00	100,00

Lorsque, au lieu d'opérer à — 10°, on répète l'expérience précédente vers 5° en ajoutant à la liqueur une plus forte proportion de bichlorure, on obtient, en la refroidissant lentement vers 0°, de gros cristaux très nets. Ce sont des prismes courts, transparents et incolores; ils se décomposent à l'air et fondent dès qu'on les chauffe légèrement. Purifiés sur la porcelaine dégourdie, leur analyse conduit à leur donner la formule $3HgCl, 2HCl, 14HO$. On trouve, en effet :

	Trouvé.	Calculé.
HgCl............	67,10	67,14
HCl............	12,04	12,06
HO.............	20,86	20,80
	100,00	100,00

En dissolvant dans la liqueur une plus forte proportion de chlorure, de telle manière que les cristaux puissent se produire au voisinage de 15°, on obtient, suivant le degré de concentration, ou bien de grands prismes allongés, d'une netteté parfaite, transparents et incolores, ou bien des aiguilles plus petites et de même forme. Ces cristaux se décomposent à l'air; ils blanchissent et deviennent opaques; sous l'action de la chaleur ils fondent, perdent de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et laissent du bichlorure de mercure comme résidu; mis au contact de l'eau, ils deviennent instantanément blanc mat et opaques, ce liquide leur enlevant de l'acide chlorhydrique, ils se dissolvent d'ailleurs avec une très grande facilité. C'est le composé dont il a été parlé plus haut et dont la composition correspond à la formule 4HgCl, HCl, 12HO.

Si l'on effectue la dissolution du bichlorure à 30° dans une liqueur saturée d'acide à cette température, on obtient, vers 20°, de longues aiguilles qui, séchées sur de la porcelaine à 20°, présentent l'aspect d'amiante fine et blanche. Ce sont de longs prismes fins, soyeux et brillants; soumis à l'action de la chaleur ou exposés au contact de l'eau, ils se comportent tout à fait comme les cristaux qui précèdent; ils n'en diffèrent, d'ailleurs, que par $3^{éq}$ d'eau en moins; ils renferment 4HgCl, HCl, 9HO, formule déduite des nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
HgCl...........	82,30	82,24
HCl............	5,54	5,47
HO.............	12,16	12,29
	100,00	100,00

Enfin, si on la sature, vers 60°, de bichlorure de mercure, la dissolution chlorhydrique laisse déposer, dès qu'on la refroidit un peu, des aiguilles qui, égouttées et séchées sur de la porcelaine, en opérant à 55° environ, pour éviter la solidification de l'eau mère qui y adhère, présentent la composition :

	Trouvé.	Calculé.
HgCl	86,58	86,53
HCl	3,86	3,88
HO	9,56	9,59
	100,00	100,00

nombres qui conduisent à la formule 6HgCl, HCl, 10HO. C'est le composé signalé par M. Berthelot comme ayant été déjà trouvé par M. Rindell. Lorsqu'on opère dans une dissolution renfermant assez de chlorure pour que la cristallisation s'effectue au-dessus de 80°, les cristaux présentent alors l'aspect de larges paillettes minces et blanches ; leur purification est difficile, parce que la liqueur mère se solidifie dès qu'on la refroidit un peu; elles paraissent avoir la même composition que les précédentes, à part l'eau, et présenter, par conséquent, la formule 6HgCl, HCl.

Il existe, on le voit, toute une série de combinaisons entre l'acide chlorhydrique et le bichlorure de mercure, et l'existence de ces composés permet de comprendre ce qui se passe lorsqu'on met du chlorure de mercure en contact avec des solutions à divers titres d'acide chlorhydrique, par exemple à 16°. Tant que la quantité de cet acide contenue dans la liqueur est inférieure à celle qui correspond à la dissociation du chlorhydrate le moins acide qui peut prendre naissance dans ces conditions, ce composé ne peut se former; il se dissout simplement du chlorure de mercure, et les nombres que l'on mesure représentent la solubilité de ce sel dans la liqueur considérée; mais, une fois qu'on atteint la limite à partir de laquelle ce premier chlorhydrate peut se produire sans être décomposé, une

partie de l'acide de la liqueur se combine au chlorure qu'elle renferme, et, dès lors, celle-ci contient à la fois de l'acide et du chlorure libres, avec le chlorhydrate qui est dissous. La quantité d'acide allant en croissant, on arrive à la limite à partir de laquelle un second chlorhydrate plus riche en acide peut prendre naissance, et la liqueur, qui en contient dès lors, renferme en outre les produits de sa dissociation, c'est-à-dire du chlorhydrate moins acide, de l'acide et du chlorure libres, et ainsi de suite. La composition de la liqueur est donc d'autant plus complexe qu'elle est plus acide.

La même chose se passe à toutes les températures; seulement, comme la quantité d'acide libre nécessaire pour empêcher la dissociation de chaque chlorhydrate est d'autant plus faible que la température est plus basse, la composition d'une dissolution chlorhydrique donnée, chargée d'un poids également déterminé de chlorure de mercure, variera avec la température de l'expérience. D'une manière générale, toute solution chlorhydrique de chlorure de mercure, à une température donnée, renferme de l'acide et du sel libres, provenant de la dissociation des composés possibles dans les conditions de l'expérience, et en même temps, suivant ces conditions mêmes, un ou plusieurs de ces composés à l'état de dissolution.

Au type chlorure de mercure se rattachent certains autres chlorures très solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, et susceptibles de donner avec lui des combinaisons cristallisées décomposables par l'eau : tels sont les chlorures d'or, de platine, de bismuth, d'antimoine qui donnent les composés Au^2Cl^3, HCl; $PtCl^2, HCl$; $Bi^2Cl^3, 3HCl$; $Sb^2Cl^3, 3HCl$.

2° *Chlorure d'argent.* — Ce composé, insoluble dans l'eau, se dissout au contraire dans les liqueurs chargées d'acide chlorhydrique, et sa solubilité croît très régulièrement avec la quantité d'acide que la liqueur renferme; elle

augmente du reste pour une liqueur déterminée en même temps que la température s'élève. Ainsi une solution contenant 60 d'acide pour 100 d'eau dissout, dans 100 parties à 20°, 1, 4 de chlorure d'argent et 1, 7 à 40°. Ces dissolutions donnent, par refroidissement, des cristaux très nets de chlorure et précipitent quand on leur ajoute de l'eau.

Le chlorure de cuivre Cu^2Cl se comporte de même, insoluble dans l'eau, il se dissout dans une liqueur chlorhydrique en quantité régulièrement croissante à mesure que la concentration augmente, et d'autant plus que la température est plus élevée. Ces dissolutions donnent, par refroidissement, des cristaux tétraédriques et un précipité de chlorure quand on les étend d'eau.

Le *chlorure de mercure* Hg^2Cl se dissout également dans les liqueurs chlorhydriques, mais dans tous les cas en quantité excessivement faible : l'acide concentré n'en retient pas plus de $\frac{1}{1000}$.

B. 3° *Chlorure de calcium.* — Si l'on ajoute des fragments de ce sel fondu à une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique contenant, par exemple, 50 d'acide pour 100 d'eau, le chlorure se dissout peu à peu; bientôt la température s'élève, ce qui produit un dégagement d'acide chlorhydrique, mais en n'ajoutant le chlorure que peu à peu on évite ce dégagement, la température ne s'élève que peu, et si, quand la liqueur est saturée de ce sel, on l'abandonne au refroidissement, elle dépose en quelques heures de beaux cristaux transparents. On les obtient encore en saturant d'acide chlorhydrique la liqueur précédente et y introduisant des fragments de chlorure fondu : peu à peu ceux-ci se dissolvent pendant que des cristaux se déposent, et, au bout d'un certain temps, tout est transformé en cristaux. Ceux-ci sont très avides d'eau; desséchés sur la porcelaine dégourdie dans une atmosphère bien sèche, ils donnent à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
CaCl...........	75,68	75,51
HO............	24,32	24,49
	100,00	100,00

nombres qui correspondent à la formule CaCl, 2HO du sel desséché, tandis que le chlorure cristallisé dans l'eau en retient 6éq.

D'autre part, la solubilité du chlorure de calcium diminue graduellement à mesure que la quantité d'acide chlorhydrique augmente dans la liqueur ; tandis que 100gr d'eau saturée à 15° retiennent environ 70gr de chlorure de calcium, 100gr d'une liqueur contenant 50 d'acide pour 100 d'eau n'en dissolvent plus que 27. Aussi, quand dans une dissolution aqueuse saturée de chlorure de calcium on dirige un courant d'acide chlorhydrique, il se dépose bientôt de petits cristaux de CaCl, 2HO, si l'on refroidit la liqueur de manière que sa température ne s'élève pas pendant le passage du courant gazeux.

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sur des cristaux de CaCl, 6HO, ceux-ci se liquéfient d'abord, puis il se dépose bientôt de petites paillettes présentant la composition CaCl, 2HO.

Au type chlorure de calcium, se rattachent ceux qui suivent.

Chlorure de strontium. — Le chlorure de strontium anhydre se dissout dans une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique, avec élévation de température, et donne par refroidissement de petits cristaux. Ce sont des paillettes minces, brillantes et transparentes, affectant la forme d'un hexagone tantôt régulier, tantôt irrégulier, deux de ses côtés étant beaucoup plus développés que les autres, quelquefois l'apparence d'un prisme très aplati, à huit pans, dont deux très développés par rapport aux autres. Ces cristaux s'obtiennent encore quand on introduit dans une

solution chlorhydrique concentrée des cristaux de chlorure ordinaire SrCl, 6HO; ceux-ci perdent bientôt leur transparence, deviennent blancs et opaques, et la liqueur, légèrement chauffée, abandonne par refroidissement les petits prismes décrits plus haut, dont la composition est exprimée par la formule SrCl, 2HO, comme l'indiquent les nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé.
SrCl	80,81	81,53
HO	19,19	18,47
	100,00	100,00

Les cristaux perdent leur eau sous l'action de la chaleur et deviennent anhydres. On les obtient encore en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une solution saturée de chlorure de strontium; il se dépose en partie à l'état de SrCl, 2 HO, à mesure que la liqueur se concentre. En effet, la présence de l'acide chlorhydrique diminue beaucoup la solubilité du chlorure; tandis que 100gr d'eau à 17° dissolvent 50 environ de chlorure de strontium, la même quantité d'une solution renfermant 60gr d'acide pour 100 d'eau n'en retient plus que 2gr.

Chlorure de magnésium. — Lorsqu'on dissout du chlorure de magnésium anhydre dans de l'acide chlorhydrique concentré, il se produit une élévation considérable de température; mais, en refroidissant le vase de manière à prévenir tout dégagement d'acide, le chlorure se transforme en une masse de paillettes blanches, minces, très déliquescentes, on ne peut les débarrasser de l'eau mère que très difficilement sur la porcelaine bien sèche et dans une atmosphère parfaitement desséchée. Ces cristaux qui, à l'air humide, se liquéfient avec rapidité, renferment :

	Trouvé.	Calculé.
MgCl..........	71,75	72,52
HO	28,29	27,48
	100,00	100,00

ce qui leur attribue la formule MgCl, 2HO ; ils se produisent aussi quand on dirige un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à refus dans une dissolution saturée de chlorure de magnésium, maintenue dans l'eau pour l'empêcher de s'échauffer ; l'acide chlorhydrique diminue notablement en effet la solubilité du chlorure de magnésium, tandis que 100 parties d'eau en dissolvent 72 ; à 12° on n'en trouve plus que 6,3 dans 100 d'une liqueur renfermant 33,7 centièmes d'acide chlorhydrique. On conçoit que, dans ces conditions, des cristaux doivent se déposer.

Chlorure de cuivre CuCl. — La présence de l'acide chlorhydrique diminue notablement la solubilité de ce chlorure dans l'eau ; ainsi, par exemple, 1^{lit} de dissolution, renfermant 45 d'acide pour 100 d'eau, ne contient à 12° que 290^{gr} de ce chlorure, tandis que le même volume de solution aqueuse saturée en retient 630^{gr}. Lorsque cette dernière est soumise à l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique, sa couleur devient plus foncée, elle s'échauffe et par le refroidissement abandonne de belles aiguilles jaune ocreux, brillantes, légèrement verdâtres, qui contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
CuCl...........	87,88	88,16
HO............	12,12	11,84
	100,00	100,00

c'est-à-dire CuCl, HO.

La couleur des dissolutions de chlorure de cuivre est du reste en rapport avec la quantité d'eau que contiennent les cristaux qu'elles peuvent fournir ; une liqueur étendue est bleu de ciel, comme les sels de cuivre, fortement hydratés ; concentrée, cette dissolution qui, par l'évaporation, donne des cristaux vert bleuâtre de l'hydrate CuCl, 2HO, est elle-même vert émeraude ; la couleur devient beaucoup plus foncée quand on introduit de l'acide

chlorhydrique, et l'on peut obtenir alors l'hydrate CuCl, HO en cristaux jaune verdâtre foncé se rapprochant de la couleur jaune brun foncé du chlorure anhydre.

Chlorure de cobalt. — Une solution aqueuse saturée de ce sel à 12° est rose rouge et contient par litre 415gr de chlorure; si l'on y fait arriver peu à peu de l'acide chlorhydrique tout en maintenant la température entre 12° et 20°, elle change bientôt de couleur et finit par devenir bleu violacé foncé. La liqueur saturée d'acide chlorhydrique ne contient plus, à 12°, que 205gr de chlorure par litre; elle abandonne par refroidissement de belles aiguilles de même couleur qu'elle, qui renferment :

	Trouvé.	Calculé.
CoCl	81,92	82,55
HO	18,08	17,65
	100,00	100,00

et qui présentent par conséquent la formule 2CoCl, 3HO. En prenant une solution de chlorure de cobalt dans l'acide chlorhydrique concentré saturé à 35° environ, puis y dirigeant un courant de cet acide, elle dépose en se refroidissant de belles aiguilles bleu améthyste qui ne contiennent plus qu'équivalents égaux d'eau et de sel anhydre, et dont la composition est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.
CoCl	86,95	87,50
HO	13,05	12,50
	100,00	100,00

Ces cristaux, comme les précédents, sont avides d'eau; au contact de l'air ils se ternissent, deviennent roses en absorbant de l'humidité et se réduisent en poussière en changeant de forme cristalline.

Chlorure de nickel. — Une liqueur saturée, de ce sel donne, quand on la soumet à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique, un abondant précipité jaune verdâtre; en même temps la solubilité diminue à tel point que 1^{lit} de liqueur qui renfermait 600^{gr} de chlorure à 10° n'en contient plus que 40 quand elle est saturée d'acide; elle en dissout un peu plus quand on élève la température, et elle dépose alors par le refroidissement des cristaux analogues à ceux qui constituent le précipité fourni par le passage du courant d'acide dans la liqueur. Ces cristaux sont formés par un hydrate NiCl, HO bien moins chargé d'eau que le chlorure ordinaire; ils contiennent en effet :

	Trouvé.	Calculé.
NiCl	86,84	86,99
HO	13,16	13,01
	100,00	100,00

Chlorure de manganèse. — Une solution rose saturée de ce sel à 14° en renferme par litre 870^{gr}; elle en laisse déposer la majeure partie quand on la sature d'acide chlorhydrique, et elle n'en contient plus alors que 190^{gr}; à chaud elle en retient davantage et donne, quand on la refroidit, des cristaux semblables à ceux qui se déposent lors du passage du courant gazeux; ce sont de belles aiguilles fines brillantes et blanches, qui attirent l'humidité de l'air et qui contiennent moitié moins d'eau que les cristaux roses; elles correspondent à la formule MnCl, 2HO, comme l'indiquent les nombres qui suivent :

	Trouvé.	Calculé.
Mn Cl	77,86	77,77
HO............	22,14	22,23
	100,00	100,00

4° *Chlorure de potassium.* — Ce sel cristallise anhydre

dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique comme dans l'eau, mais sa solubilité décroît d'une manière régulière avec la quantité d'acide chlorhydrique que la liqueur renferme; la solubilité dans une liqueur de concentration déterminée augmente, du reste, avec la température : ainsi, tandis que 100gr d'eau pure dissolvent, à 12°, 35gr de chlorure de potassium, la même quantité d'une liqueur contenant 60 d'acide pour 100 d'eau n'en dissout plus que 2gr environ.

Un certain nombre d'autres chlorures se comportent absolument de la même manière; tels sont les suivants :

	I.	II.
Chlorure d'ammonium.....	33,7	3,7
» de sodium.......	27,0	0,0
» de potassium.....	35,0	1,9
» de baryum	32,9	0,4
» de thallium.....	0,5	0,04

La première colonne du Tableau indique les poids de chlorure dissous à 17° dans 100 parties d'eau; la seconde, le poids du même chlorure dissous à 17° dans 100gr d'une liqueur renfermant 60 d'acide chlorhydrique pour 100 d'eau.

— *En résumé,* l'action que l'acide chlorhydrique exerce sur les chlorures métalliques dissous se réduit à deux cas très nets :

Dans le premier, la proportion de chlorure dissoute dans une quantité déterminée de liquide augmente avec le poids d'acide chlorhydrique que cette liqueur contient.

Dans le second, c'est le contraire : la solubilité du chlorure est d'autant moindre que la liqueur est plus concentrée.

Premier cas. *Premier type. Bichlorure de mercure.* — La solubilité du chlorure à une température donnée croît

d'abord régulièrement avec la concentration de la liqueur; puis, à partir d'un certain degré de concentration, le chlorure peut donner avec l'acide chlorhydrique des composés cristallisables que l'eau décompose suivant les lois habituelles de la dissociation par l'eau. A ce groupe appartiennent les chlorures suivants :

HgCl qui donne........	HgCl, HCl, 7HO, 3HgCl, 2HCl, 14HO, 4HgCl, HCl, 12HO, 4HgCl, HCl, 9HO, 6HgCl, HCl, 10HO, 6HgCl, HCl,
$PtCl^2$ »	$PtCl^2$, HCl,
Au^2Cl^3 »	Au^2Cl^3HCl,
Bi^2Cl^3 »	Bi^2Cl^3, 3HCl,
Sb^2Cl^3 »	Sb^2Cl^3, 3HCl.

Deuxième type. Chlorure d'argent. — Les chlorures qui appartiennent à cette catégorie sont insolubles dans l'eau; ils se dissolvent dans les liqueurs chargées d'acide chlorhydrique en quantité qui croît avec celle d'acide. Ils se dissolvent mieux à chaud qu'à froid, et l'on obtient par refroidissement le chlorure cristallisé : tels sont les chlorures d'argent, de cuivre Cu^2Cl, de mercure Hg^2Cl.

Second cas. *Troisième type : chlorure de calcium.* — La solubilité de ces chlorures décroît régulièrement à mesure que la liqueur contient davantage d'acide chlorhydrique, elle est plus grande à chaud qu'à froid, et toujours assez considérable, même dans les dissolutions saturées d'acide chlorhydrique. On obtient toujours dans ces liqueurs concentrées des chlorures hydratés cristallisés, mais renfermant moins d'eau que ceux qui se déposent d'une dissolution dans l'eau pure; on peut ranger dans cette série :

	Produit :	Au lieu de :
CaCl.....	CaCl, 2HO	CaCl, 6HO
SrCl.....	SrCl, 2HO	SrCl, 6HO
MgCl	MgCl, 2HO	MgCl, 6HO
CuCl.....	CuCl, HO	CuCl, 2HO
CoCl.....	2CoCl, 3HO	CoCl, 6HO
CoCl.....	CoCl, HO	CoCl, 6HO
NiCl.....	NiCl, HO	NiCl, 6HO
MnCl	MnCl, 2HO	MnCl, 4HO

Quatrième type : chlorure de potassium. — Dans cette dernière classe figurent des chlorures dont la solubilité diminue comme celle des précédents, à mesure que la quantité d'acide augmente; ils s'en distinguent en ce que le poids de matière dissoute par les liqueurs concentrées est toujours très faible, et en ce que, cristallisant dans l'eau aussi bien que dans l'acide chlorhydrique, les cristaux que l'on obtient ne retiennent jamais d'eau; tels sont les chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de thallium.

ACTION DU CHLORE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE CHLORURE DE PLOMB;

PAR M. ALFRED DITTE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution de chlorure de plomb saturée, à 12° par exemple, on observe qu'à mesure que le gaz se dissout du chlorure se dépose et, quand la liqueur est saturée de chlore, elle ne renferme plus que 5gr,5 de chlorure de plomb par litre au lieu de 13gr qu'elle dissolvait tout d'abord. En même temps, la liqueur a acquis des propriétés nouvelles : si on l'étend de vingt fois son volume d'eau environ, elle donne au bout de

quelques heures un dépôt brun de bioxyde de plomb hydraté qui s'attache aux parois du vase, tandis que la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique. On obtient le même résultat avec une dissolution quelconque, froide ou chaude et saturée de chlorure, à laquelle on ajoute de huit à dix fois son volume d'eau de chlore; on obtient au bout de quelques heures un dépôt de peroxyde de plomb qui s'attache aux parois et qui augmente peu à peu, sans que pour cela le plomb se précipite totalement de la liqueur. Il se produit là un phénomène absolument semblable à celui que M. Berthelot a étudié dans son Mémoire sur la préparation du chlore (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 251). Le chlorure de plomb dissous est partiellement dissocié par le fait de sa dissolution; la liqueur renferme donc de l'oxyde de plomb et celui-ci est peroxydé par les oxydes du chlore que M. Berthelot a démontré exister dans les dissolutions de ce gaz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 191); en même temps, il se forme de l'acide chlorhydrique, et, comme celui-ci tend à dissoudre le peroxyde de plomb formé, il s'établit entre les deux réactions inverses possibles un état d'équilibre : la dilution de la liqueur augmentant, la quantité de chlorure de plomb décomposé rend plus considérable le dépôt de peroxyde de plomb, et c'est bien ce que l'expérience vérifie.

Si à la solution aqueuse de chlorure de plomb on ajoute de l'acide chlorhydrique, et qu'en la maintenant à température constante on y fasse passer un courant de chlore en présence d'un excès de chlorure, on voit que du chlorure de plomb se dissout peu à peu; en même temps la liqueur se colore, elle devient jaune, puis jaune rouge, et d'autant plus rouge qu'elle contient davantage d'acide chlorhydrique; les poids de chlorure de plomb dissous sont considérables. Ainsi l'on trouve, à 12°, dans 1^{lit} de liqueur saturée de chlore et de chlorure de plomb :

HCl primitif dans la liqueur.	PbCl dissous après le passage du chlore.
0	5,5
29	13
45	18
90	33
125	85
290	175

Toutes ces liqueurs, traitées par de grandes quantités d'eau, donnent un abondant précipité floconneux de peroxyde de plomb hydraté; il en est de même avec les alcalis ou les carbonates alcalins, mais la réaction la plus nette est fournie par l'azotate d'argent: il donne en effet un précipité de chlorure mélangé de peroxyde de plomb, et d'autant plus rose que ce dernier est en quantité plus grande. L'ammoniaque dissout le chlorure d'argent et laisse une liqueur brune qui s'éclaircit et devient incolore en déposant le peroxyde floconneux qu'elle tient en suspension.

On obtient des résultats tout à fait analogues si, au lieu de diriger un courant de chlore dans un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de plomb, on traite de l'acide chlorhydrique plus ou moins dilué par un excès de bioxyde de plomb, en opérant de manière à éviter tout échauffement de la liqueur; on obtient des dissolutions colorées d'autant plus rouges que l'acide était plus concentré, mais jamais, quoique le bioxyde soit en excès, on n'arrive à saturer complètement l'acide chlorhydrique; il s'établit bientôt un état d'équilibre, phénomène analogue à celui que M. Berthelot a étudié dans l'action du chlore sur le chlorure de manganèse; ces liqueurs se comportent d'ailleurs comme les précédentes avec les réactifs, avec l'azotate d'argent en particulier; quand on les chauffe, elles dégagent du chlore, déposent du chlorure de plomb et restent faiblement colorées en jaune.

Ces expériences autorisent à penser qu'il se forme, dans l'action du chlore sur le chlorure de plomb, en présence de l'acide chlorhydrique, un chlorhydrate perchloruré de plomb analogue au composé de manganèse que M. Berthelot a signalé. Ce composé, dissociable par l'eau, se décompose suivant les lois habituelles en donnant du chlore et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse entre les divers éléments qui sont en présence. Ce composé prend naissance dans l'action du chlore sur un mélange de chlorure de plomb et d'acide chlorhydrique; il s'en forme d'autant plus que cet acide est en quantité plus grande, mais on arrive toujours à un certain état d'équilibre, qui dépend d'ailleurs des proportions relatives des corps réagissants.

On arrive au même résultat en faisant agir un excès de bioxyde de plomb sur de l'acide chlorhydrique à divers degrés de concentration; il reste de l'acide chlorhydrique libre et il se forme du chlorhydrate perchloruré jusqu'à une certaine valeur limite qui correspond à l'état d'équilibre et qui dépend de la quantité d'acide chlorhydrique que la liqueur renfermait tout d'abord.

La réaction avec le nitrate d'argent s'explique sans difficulté; on a

$$PbCl^2, nHCl + (n+2)\,AgOAzO^5 = 2\,AgCl + PbO^2 + n\,AgCl + (n+2)\,AzO^5,$$

et, comme le bioxyde de plomb est insoluble dans l'acide azotique étendu, il reste mélangé au chlorure d'argent qu'il colore, et dont on peut le séparer par l'ammoniaque, comme on l'a dit précédemment.

Comme l'élévation de température favorise la dissociation par l'eau, on peut s'attendre à trouver dans la liqueur des quantités de chlorhydrate perchloruré de plus en plus grandes à mesure qu'on opérera à température plus basse; c'est en effet ce que donne l'expérience; ainsi, l'on trouve

avec une liqueur renfermant par litre 290^{gr} d'acide chlorhydrique :

Température.	PbCl dissous.
o	gr
+10	175
— 6	265
— 7	270
—13	305
—15	312

D'autre part, toutes ces dissolutions, quand on les chauffe, se décomposent avec dégagement de chlore et dépôt de chlorure de plomb.

Si, au lieu des liqueurs que nous avons considérées jusqu'ici, on prend des dissolutions plus chargées d'acide chlorhydrique, on observe un nouveau phénomène; il se produit bien encore du chlorhydrate perchloruré, mais, à partir d'un certain degré de concentration de la liqueur, la quantité qui s'en forme, et qui est représentée par le poids du chlorure de plomb dissous, au lieu d'augmenter comme précédemment à mesure que l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, va en diminuant au contraire; ainsi l'on trouve à 12°, dans 1^{lit} de liqueur :

H Cl primitif.	Pb Cl dissous après passage du chlore.
290	175
380	122
480	42

Ainsi la quantité de chlorhydrate perchloruré formée passe par un maximum, puis elle diminue peu à peu, et une solution saturée d'acide chlorhydrique à 12° n'en contient plus que très peu; le précipité fourni par le nitrate d'argent est de moins en moins coloré, et le résidu d'oxyde de plomb hydraté laissé par l'ammoniaque de plus en plus faible; à 12°, une solution saturée de chlorure de

plomb renferme la même quantité de ce sel, qu'elle ait été ou non traversée par un courant de chlore.

Nous retrouvons ici l'opposition signalée par M. Berthelot (*Mécanique chimique*, t. II, p. 149, 153, 409, 505, 529, etc.) entre les réactions données par les hydracides étendus et celles que fournissent ces mêmes corps en solution concentrée; dans les premières on a des hydrates définis et stables associés à un grand excès d'eau, dans les secondes on a en même temps des hydrates dissociés et des hydracides anhydres; or, comme les hydrates stables ne peuvent plus développer dans les réactions la chaleur dégagée au moment de la combinaison de l'acide avec l'eau, il en résulte qu'ils peuvent être sans action là où les acides non dissous à cet état pourront agir, ou même produire des réactions inverses de celles que fournissent ces derniers; par suite, dans une liqueur suffisamment concentrée, le phénomène changera de nature : c'est ce qui a lieu dans le cas qui nous occupe, et les expériences suivantes mettent bien en évidence ce rôle de l'acide chlorhydrique anhydre.

Si, dans une quelconque des liqueurs qui contiennent une grande quantité de chlorhydrate perchloruré, on fait passer simultanément un courant de chlore et d'acide chlorhydrique en maintenant la température invariable, on voit bientôt une effervescence se produire; la liqueur dégage abondamment du chlore, en même temps elle dépose peu à peu des cristaux de chlorure de plomb, et finalement il reste une liqueur jaune clair saturée d'acide chlorhydrique et renfermant, à 12°, 42^{gr} par litre de chlorure de plomb, comme si le chlore n'était pas intervenu.

On obtient le même résultat en ajoutant peu à peu du bioxyde de plomb à de l'acide chlorhydrique saturé, maintenu à une température constante et traversé par un courant d'acide chlorhydrique; il se dissout du peroxyde de plomb, avec dégagement de chlore et dépôt de chlo-

rure de plomb, tant qu'on en ajoute et que le courant passe; la liqueur faiblement jaune contient encore par litre 42^{gr} de chlorure de plomb.

En résumé, lorsqu'à une température donnée on fait passer du chlore dans une liqueur renfermant un excès de chlorure de plomb et de l'acide chlorhydrique en quantités variables, le chlore, réagissant d'abord sur l'eau pure et le chlorure de plomb dissocié, donne du perxoyde de plomb et de l'acide chlorhydrique, entre lesquels s'établit un certain état d'équilibre. Quand on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, il se forme des quantités de plus en plus grandes de chlorhydrate perchloruré de plomb, toujours en partie décomposé de façon telle que la liqueur renferme constamment de l'acide chlorhydrique libre et du chlore libre, qui se dégage dès que sa proportion dépasse celle qui correspond au degré de dissociation du chlorhydrate perchloruré dans les conditions de l'expérience. Les choses se passent ainsi, et la quantité de chlorhydrate perchloruré va en croissant tant que la liqueur ne contient de l'acide chlorhydrique que sous la forme d'hydrate stable (environ HCl, 13HO d'après M. Berthelot); à partir de cette limite la quantité d'acide chlorhydrique augmentant de plus en plus, comme la transformation des hydrates stables liquides d'acide chlorhydrique en hydrates dissociables liquides (HCl, 4HO à HCl, 13HO) absorbe de la chaleur, la liqueur concentrée donne lieu à une réaction d'un autre ordre due à l'action de l'acide anhydre de l'hydrate dissociable, et détermine un nouvel état d'équilibre; le chlorhydrate perchloruré se décompose à mesure que la quantité d'hydrate dissociable augmente, c'est-à-dire en même temps que la liqueur se concentre davantage; cette décomposition est d'ailleurs d'autant plus lente que la température à laquelle on opère est plus basse, car la dissociation de l'hydrate dissociable est d'autant plus faible, si bien que la liqueur renfermant par litre 480^{gr} d'acide chlorhydrique et saturée

de chlore, renferme encore 160^{gr} de chlorure de plomb à — 13°, tandis qu'elle n'en retient que 42° à + 12°.

Ainsi, de même que la décomposition du chlorhydrate perchloruré de plomb a lieu par l'eau dans une liqueur très étendue, elle a lieu par l'acide chlorhydrique dans une liqueur très concentrée. Sa dissociation dans une liqueur à température constante, très considérable d'abord, diminue à mesure qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique; elle passe par un *minimum* à partir duquel elle croît de nouveau quand la quantité d'acide chlorhydrique augmente davantage.

1881

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXII (5e SÉRIE).

Pages.

PLANCHES.

ERRATUM.

Page 98, rétablir la dernière colonne du Tableau ainsi qu'il suit; *Chaleur de dissolution*, $+0^{Cal},77$; $+0^{Cal},62$; $+4^{Cal},4$; $-1^{Cal},5$; $+0^{Cal},6$; $-1^{Cal},12$; $-3^{Cal},75$; $+4^{Cal},9$, $-4^{Cal},1$.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXII (5e SÉRIE).

5893 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.




THE ASTOR LIBRARY
NY

